

(19) 世界知的所有権機関 国際事務局



(43) 国際公開日 2004 年3 月4 日 (04.03.2004)

PCT

(10) 国際公開番号 WO 2004/018595 A1

(51) 国際特許分類⁷: C10M 169/04 // F16C 33/10, (C10M 169/04, 105:38, 129:10, 129:16, 129:24, 129:76, 133:04) (C10M 169/04, 105:38, 129:10, 129:16, 129:24, 129:28, 129:54, 129:76, 133:04, 133:38, 137:00), C10N 30:02, 30:06, 30:08, 30:12, 40:02

(21) 国際出願番号:

PCT/JP2003/010608

(22) 国際出願日:

2003 年8 月22 日 (22.08.2003)

(25) 国際出願の言語:

日本語

(26) 国際公開の言語:

日本語

(30) 優先権データ: 特願2002-241277

2002 年8 月22 日 (22.08.2002) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 新日本 理化株式会社 (NEW JAPAN CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒612-8224 京都府 京都市 伏見区葭島矢倉町 1 3 番地 Kyoto (JP).

- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 川原 康行 (KAWA-HARA, Yasuyuki) [JP/JP]; 〒611-0002 京都府 宇治市 木 幡西浦 4 9番地 リジェール柳田 2 O 7号 Kyoto (JP). 高橋 孝司 (TAKAHASHI, Kouji) [JP/JP]; 〒612-8012 京 都府 京都市 伏見区桃山町遠山 1 O 3 2 2 Kyoto (JP). 富澤 廣隆 (TOMIZAWA, Hirotaka) [JP/JP]; 〒359-0041 埼玉県 所沢市 中新井 5 丁目 2 9番 1 2号 Saitama (JP).
- (74) 代理人: 三枝 英二, 外(SAEGUSA,Eiji et al.); 〒 541-0045 大阪府 大阪市 中央区道修町 1-7-1 北浜 TNKビル Osaka (JP).
- (81) 指定国(国内): CN, ID, JP, US.

/続葉有/

- (54) Title: LUBRICATING OIL FOR BEARING
- (54) 発明の名称: 軸受用潤滑油
- (57) Abstract: A lubricating oil for bearings which comprises a specific diester and at least one member selected among phenolic antioxidants and amine antioxidants, and optionally contains at least one member selected among phosphorus compounds and aliphatic linear monocarboxylic acids. It may optionally further contain at least one member selected among benzotriazole compounds and gallic acid compounds.
- (57) 要約:

本発明は、

- (a) 特定のジエステル、及び
- (b)フェノール系酸化防止剤及びアミン系酸化防止剤から選ばれる 少なくとも 1 種

を含有し、必要に応じて、

(c)リン系化合物及び脂肪族直鎖状モノカルボン酸から選ばれる少なくとも1種

を含有し、さらに必要に応じて、

(d)ベンゾトリアゾール系化合物及び没食子酸系化合物から選ばれる少なくとも1種

を含有する軸受用潤滑油に関する。



添付公開書類:

一 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

5

10

15

20

1

明細書

軸受用潤滑油

技術分野

本発明は、軸受用潤滑油、特に、焼結含油軸受用又は流体軸受用の潤滑油に関する。

背景技術

従来から焼結含油軸受は、自動車(電装部品)、家電製品(エアコン、冷蔵庫等)、音響機器(CDプレーヤー、MDプレーヤー等)等の各種モーターに使用されているが、近年では、コンピューター(記憶装置用モーター)、携帯電話(振動モーター)の急速な普及によりその需要が高まっている。また、広範囲の回転数で低振動化させるために、流体軸受の実用化も考えられている。更に最近では、機器の小型化や薄型化、モーターの高速回転化に伴い、軸受に対する負荷が益々大きくなってきていることから、軸受材の改良とともに、使用する軸受用潤滑油においてもより高い性能が求められている。

これまで焼結含油軸受用潤滑油又は流体軸受用潤滑油としては、ポリー α -オレフィン等の合成炭化水素油、二塩基酸ジエステル、ネオペンチルポリオールエステル等のエステル油を用いた潤滑油が優れた性能を有することが開示されている(特開平7-53984号、特開平9-125086号、特開平11-172267号等)。しかしながら、これらの潤滑油は使用条件の苛酷化に対して十分に耐えうるものではなく、更に高い性能を有する潤滑油が要望されている。

かかる軸受用潤滑油に求められる性能としては、具体的には、耐熱性(耐酸化安定性、耐揮発性、粘度変化が小さいこと)に優れること、広い温度範囲で使用できること、潤滑性に優れること、軸受材に対する影響のないこと等が挙げられる。中でも、軸受に対する負荷増大による温度の上昇が大きい点から耐熱性が非

常に重要視されている。

また、地球温暖化の原因である二酸化炭素の放出を抑制するため、消費電力の低減が要求されている。そのため粘性摩擦によるエネルギー損失を低減するために、軸受用潤滑油も広い温度範囲で粘度が低く、摩擦抵抗の少ない油が必要となっている。しかしながら、一般に潤滑油の粘度が低くなると耐熱性、特に耐揮発性において劣るようになるため、省エネルギーに適した焼結含油軸受用潤滑油又は流体軸受用潤滑油の提供には至っていない。

発明の開示

10

5

本発明は、広範囲の温度領域で低粘度であり、耐熱性、潤滑性、低温流動性に優れた軸受用潤滑油を提供することを主たる目的とする。

本発明者らは、上記課題を達成すべく鋭意検討の結果、特定の脂肪族ジエステル、及び特定の酸化防止剤を含有する軸受用潤滑油が、広範囲の温度領域で低粘15 度であり、耐熱性、潤滑性及び低温流動性に優れることを見いだした。また、該軸受用潤滑油は、特定の化合物を更に含有させることにより潤滑性が一段と向上し、更に金属適合性にも優れ、焼結含油軸受用又は流体軸受用の潤滑油として優れた性能を有していることを見いだした。本発明は、かかる知見に基づき更に検討を重ねて完成されたものであって、次の軸受用潤滑油を提供するものである。

20 項1 (a)一般式(1)

$$R^{1}$$
-CO-A-OC- R^{2} (1)

25

[式中、 R^1 及び R^2 は、同一又は異なって、炭素数 $3\sim1$ 7 の直鎖アルキル基を表す。 Aは、炭素数 $2\sim1$ 0 の、直鎖脂肪族二価アルコール残基又は 1 個若しくは 2 個以上の分枝を有する分岐脂肪族二価アルコール残基を表す。

換言すると、Aは、炭素数2~10の直鎖アルキレン基を示すか、或いは、A

5

は、主鎖である直鎖アルキレン基とこれに結合した1個若しくは2個以上のアルキル基(分枝)とからなり、該直鎖アルキレン基と該1個若しくは2個以上のアルキル基との合計炭素数が2~10である分岐鎖アルキレン基を示す。但し、Aが分岐鎖アルキレン基であって、2個以上のアルキル基を有する場合、2個以上のアルキル基は同一の炭素原子に結合していないものとする。〕で表されるジエステル、又は該ジエステルと併用基油との混合物、及び(b)フェノール系酸化防止剤及びアミン系酸化防止剤からなる群から選ばれる少なくとも1種を含有する軸受用潤滑油。

- 10 項2. Aが、炭素数3~10の、1個若しくは2個以上の分枝を有する 脂肪族二価アルコール残基(即ち、モノ若しくはポリアルキル置換直鎖ア ルキレン基であって、該アルキル基と該直鎖アルキレン基との合計炭素 数が3~10であるもの)である項1に記載の軸受用潤滑油。
- 15 項3 Aが、炭素数 $3 \sim 10$ の、1 個の分枝を有する脂肪族二価アルコール残基 (即ち、モノアルキル置換直鎖アルキレン基であって、該アルキル基と該直鎖アルキレン基との合計炭素数が $3 \sim 10$ であるもの)である項 1 に記載の軸受用潤滑油。
- 20 項4 Aが、炭素数4~6の、1個の分枝を有する炭素数脂肪族二価アルコール残基(即ち、モノアルキル置換直鎖アルキレン基であって、該アルキル基と該直鎖アルキレン基との合計炭素数が4~6であるもの)である項1に記載の軸受用潤滑油。
- 25 項 5 Aが、3 メチル-1, 5 ペンタンジオール残基(即ち、3 メチル ペンチレン基、-CH₂CH₂-CH(CH₂)-CH₂CH₂-) である項1に記載の軸受用潤滑油。

項6 R^1 及び R^2 が、同一又は異なって、炭素数 $3\sim11$ の直鎖アルキル基を表す項 $1\sim5$ のいずれかに記載の軸受用潤滑油。

5

項7 一般式(1)で表されるジエステルが、2ーメチルー1,3ープロパンジオール、1,3ーブタンジオール、2ーメチルー1,4ープタンジオール、1,4ーペンタンジオール、2ーメチルー1,5ーペンタンジオール、3ーメチルー1,5ーペンタンジオール及び1,5ーペキサンジオールからなる群から選ばれる1種と炭素数7~10の脂肪族飽和直鎖状モノカルボン酸から選ばれる1種とのジエステルである項1に記載の軸受用潤滑油。

項8 一般式 (1) で表されるジエステルが、3-メチルー1, 5-ペンタン 10 ジオールと、n-ペプタン酸、n-オクタン酸、n-ノナン酸及びn-デカン酸 からなる群から選ばれる少なくとも1種から得られるジエステルである項1に記載の軸受用潤滑油。

項9 一般式(1)で表されるジエステルが、3-メチル-1,5-ペンタン15 ジオールジ(n-オクタノエート)及び3-メチル-1,5-ペンタンジオールジ(n-ノナノエート)からなる群から選ばれる少なくとも1種である項1に記載の軸受用潤滑油。

項10 一般式(1)で表されるジエステルが、炭素数7~10の脂肪族飽和 直鎖状モノカルボン酸から選ばれる2種の脂肪酸と、2-メチル-1,3-プロ パンジオール、1,3-ブタンジオール、2-メチル-1,4-ブタンジオール、 1,4-ペンタンジオール、2-メチル-1,5-ペンタンジオール、3-メチ ルー1,5-ペンタンジオール及び1,5-ヘキサンジオールからなる群から選 ばれる1種の二価アルコールとから得られるジエステルである請求項1~4のい 25 ずれかに記載の軸受用潤滑油。

項11 一般式 (1) で表されるジエステルが、3-メチルー1, 5-ペンタンジオールと炭素数 $7\sim10$ の脂肪族飽和直鎖状モノカルボン酸から選ばれる2種の脂肪酸とから得られるジエステルである請求項 $1\sim4$ のいずれかに記載の軸

受用潤滑油。

項12 一般式(1)で表されるジエステルが、3ーメチルー1,5ーペンタンジオールとnーヘプタン酸及びnーオクタン酸とから得られるジエステル、3・メチルー1,5ーペンタンジオールとnーヘプタン酸及びnーノナン酸とから得られるジエステル、3ーメチルー1,5ーペンタンジオールとnーヘプタン酸及びnーデカン酸とから得られるジエステル、3ーメチルー1,5ーペンタンジオールとnーオクタン酸及びnーノナン酸とから得られるジエステル、3ーメチルー1,5ーペンタンジオールとnーオクタン酸及びnーデカン酸とから得られるジエステル、3ーメチルー1,5ーペンタンジオールとnーノナン酸とから得られるジエステル、3ーメチルー1,5ーペンタンジオールとnーノナン酸とから得られるジエステル及びnーデカン酸とから得られるジエステルである請求項1~4のいずれかに記載の軸受用潤滑油。

項13 フェノール系酸化防止剤が分子内に硫黄を含有しない炭素数 $6\sim10$ 0 のものであり、アミン系酸化防止剤が分子内に硫黄を含有しない炭素数 $6\sim6$ 0 のものである請求項 $1\sim12$ のいずれかに記載の軸受用潤滑油。

項14 フェノール系酸化防止剤が、2,6ージー tーブチルフェノール、2,6ージー tーブチルーpークレゾール、4,4'ーメチレンビス(2,6ージー tーブチルフェノール)、4,4'ーブチリデンビス(3ーメチルー6ー tーブ チルフェノール)、2,2'ーメチレンビス(4ーエチルー6ー tーブチルフェノール)、2,2'ーメチレンビス(4ーエチルー6ー tーブチルフェノール)、2,2'ーメチレンビス(4ーメチルー6ー tーブチルフェノール)、4,4'ーイソプロピリデンビスフェノール、2,4ージメチルー6ー tーブチルフェノール、テトラキス [メチレンー3ー(3,5ージーtーブチルー4ーヒ ドロキシフェニル)プロピオネート] メタン、1,1,3ートリス(2ーメチルー4ーヒドロキシー5ーtーブチルフェニル)ブタン、1,3,5ートリメチルー2,4,6ートリス(3,5ージーtーブチルー4ーヒドロキシベンジル)ベンゼン、2,2'ージヒドロキシー3,3'ージ(α ーメチルシクロヘキシル)ー5,5'ージメチルージフェニルメタン、2,2'ーイソブチリデンビス(4,

6-ジメチルフェノール)、2,6-ビス(2'-ヒドロキシ-3'-t-ブチ ルー5'ーメチルベンジル)ー4ーメチルフェノール、1,1'ービス(4ーヒ ドロキシフェニル)シクロヘキサン、2,5-ジ-t-アミルヒドロキノン、2, 5-ジーtーブチルヒドロキノン、1,4-ジヒドロキシアントラキノン、3t-ブチル-4-ヒドロキシアニソール、2-t-ブチル-4-ヒドロキシアニ ソール、2、4 ージベンゾイルレゾルシノール、4 - t - プチルカテコール、2, 6-ジーtーブチルー4-エチルフェノール、2-ヒドロキシー4-メトキシベ ンゾフェノン、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ -4-メトキシベンゾフェノン、2,4,5-トリヒドロキシベンゾフェノン、 α - トコフェロール、ビス [2-(2-E)ロキシ-5-Xチル-3-Eブチ 10 ルベンジル) - 4 - メチル-6 - t - ブチルフェニル] テレフタレート、トリエ チレングリコールービス [3-(3-t-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシ フェニルプロピオネート]、1、6-ヘキサンジオールービス[3-(3,5-ジー t - ブチルー4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]からなる群から選 15 ばれる少なくとも1種であり、

アミン系酸化防止剤が、ジフェニルアミン、モノ(C4-C9アルキル)置換されたジフェニルアミン、p,p'ージ(モノC4-C9アルキルフェニル)アミン、ジ(モノC4-C9アルキルフェニル)アミンであって、一方のベンゼン環上のアルキル基が他方のベンゼン環上のアルキル基と異なるもの、ジ(ジーC4-C9アルキルフェニル)アミンであって、二つのベンゼン環上の4つのアルキル基のうちの少なくとも1つが残りのアルキル基と異なるもの、N-フェニルー1ーナフチルアミン、N-フェニルー2ーナフチルアミン、4ーオクチルフェニルー1ーナフチルアミン、4ーオクチルフェニルー2ーナフチルアミン、p-フェニレンジアミン、N-フェニルーN'ーイソプロピルーp-フェニレンジアミン、及びN-フェニルーN'ー(1、3ージメチルブチル)ーp-フェニレンジアミンからなる群から選ばれる少なくとも1種である項13に記載の軸受用潤滑油。

項15 (b)成分が、2, 6-ジ-t-ブチル-p-クレゾール、<math>4, 4 -メチレンビス(2, 6-ジ-t-ブチルフェノール)及び<math>2, 6-ジ-t-ブチル

5

-4-エチルフェノールからなる群から選ばれる少なくとも1種と、p, p'-ジオクチル(直鎖及び分岐鎖を含む)ジフェニルアミン、p, p'-ジノニル (直鎖及び分岐鎖を含む)ジフェニルアミン、及びN-フェニルー1-ナフチル アミンからなる群から選ばれる少なくとも1種とからなる組み合わせである項13に記載の軸受用潤滑油。

なお、本明細書において「(直鎖及び分岐鎖を含む」とは、直鎖アルキル及び 分岐鎖アルキルの一方又は双方を含むという意味である。

10 項16 更に、(c)リン系化合物及び脂肪族直鎖状モノカルボン酸からなる群から選ばれる少なくとも1種を含有する項1~15のいずれかに記載の軸受用潤滑油。

項17 リン系化合物が、リン酸トリエステル、亜リン酸トリエステル、酸性 リン酸エステル及び酸性亜リン酸エステルからなる群から選ばれる少なくとも1 種であって、その分子内に硫黄を含有しない炭素数12~70のものであり、脂肪族直鎖状モノカルボン酸が炭素数12~220ものである項16に記載の軸受用潤滑油。

- 20 項18 リン系化合物が、
 - c1) トリ(直鎖状又は分岐鎖C4-C18アルキル)ホスフェート、
 - c2) トリ(C4-C8シクロアルキル)ホスフェート、
- c3)・トリ(非置換又は置換フェニル)ホスフェート(該置換フェニル基は、 C_{1} - C_{10} アルキル、ハロゲン原子(特に臭素原子)及び水酸基からなる群から選ばれ 25 る $1\sim3$ 個の置換基で置換されており、また、該 3 つのフェニル基の 1 又は 2 個が非置換で残りが置換されていてもよい)、
 - c4) トリ(直鎖状又は分岐鎖C4-C18アルキル) ホスファイト、
 - c5) トリ(C₄-C₃シクロアルキル)ホスファイト、
 - c6) トリ(非置換又は置換フェニル)ホスファイト(該置換フェニル基は、

15

 C_{1} ー C_{10} アルキル、ハロゲン原子(特に臭素原子)及び水酸基からなる群から選ばれる $1\sim3$ 個の置換基で置換されており、また、該 3 つのフェニル基の 1 又は 2 個が非置換で残りが置換されていてもよい)、

- c7) ジ(直鎖状又は分岐鎖C4-C18アルキル)ホスフェート、
- 5 c8) ジ(C←Cεシクロアルキル)ホスフェート、
 - c9) ジ (非置換又は置換フェニル)ホスフェート (該置換フェニル基は、 C_1 - C_{10} アルキル、ハロゲン原子 (特に臭素原子)及び水酸基からなる群から選ばれる $1\sim3$ 個の置換基で置換されており、また、該 2 つのフェニル基の一方が非置換で他方が置換されていてもよい)、
- 10 c10) ジ(直鎖状又は分岐鎖C4-C18アルキル)ホスファイト、
 - c11) ジ(C+Csシクロアルキル) ホスファイト、及び
 - c12) ジ (非置換又は置換フェニル)ホスファイト (該置換フェニル基は、 C_1 $-C_{10}$ アルキル、ハロゲン原子 (特に臭素原子)及び水酸基からなる群から選ばれる $1 \sim 3$ 個の置換基で置換されており、また、該 2 つのフェニル基の一方が非置換で他方が置換されていてもよい)

からなる群から選ばれる少なくとも1種であり、

脂肪族直鎖状モノカルボン酸が、炭素数14~18のものである項16に記載の軸受用潤滑油。

- 20 項19 リン系化合物及び脂肪族直鎖状モノカルボン酸からなる群から選ばれる少なくとも1種が、トリ(nーオクチル)ホスフェート、トリフェニルホスフェート、及びトリクレジルホスフェートからなる群から選ばれる少なくとも1種と、nーテトラデカン酸、nーヘキサデカン酸、及びnーオクタデカン酸からなる群から選ばれる少なくとも1種との組み合わせである項16に記載の軸受用潤25 滑油。
 - 項20 更に、(d)ベンゾトリアゾール系化合物及び没食子酸系化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種を含有する項 $16\sim19$ のいずれかに記載の軸受用潤滑油。

項21 ベンゾトリアゾール系化合物が、分子内に硫黄を含有しない炭素数6~60のものであり、没食子酸系化合物が炭素数7~30のものである項20に記載の軸受用潤滑油。

5

項22 ベンゾトリアゾール系化合物が、ベンゾトリアゾール、5-メチル-1 H-ベンゾトリアゾール、1-ジオクチルアミノメチルベンゾトリアゾール、1 -ジオクチルアミノメチル-5-メチルベンゾトリアゾール、2-(5'-メチ ルー2'ーヒドロキシエニル)ベンゾトリアゾール、2-[2'ーヒドロキシー 10 3', 5'ービス(α、αージメチルベンジル)フェニル]ー2Hーベンゾトリ アゾール、2-(3', 5'-ジ-t-ブチル-2'-ヒドロキシフェニル)ベ ンゾトリアゾール、2-(3'-t-ブチル-5'-メチル-2'-ヒドロキシ フェニル) -5-クロロベンゾトリアゾール、2-(3', 5'-ジーt-ブチ N-2'-Eドロキシフェニル) -5-Dロロベンゾトリアゾール、2-(3',15 5'ージーtーアミルー2'ーヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2ー (5'-t-ブチル-2'-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2) ーヒドロキシー5'ーメチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2ー(2' ーヒドロキシー5'-tーオクチルフェニル)ベンゾトリアゾール、及び2-「2'-ヒドロキシ-3'-(3"、4"-5"、6"テトラヒドロフタリドメ 20 チル) - 5'-メチルフェニル] ベンゾトリアゾールからなる群から選ばれる少 なくとも1種であり、

没食子酸系化合物が、没食子酸、没食子酸の直鎖又は分岐鎖のC₁-C₂₂アルキルエステル及び没食子酸のC₄-C₈シクロアルキルエステルからなる群から選ばれる少なくとも1種である項20に記載の軸受用潤滑油。

25

- 項23 ベンゾトリアゾール系化合物及び没食子酸系化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種が、次の組合せ:
 - ベンゾトリアゾール+没食子酸(n-プロピル)、
 - ・ベンゾトリアゾール+没食子酸(n-オクチル)、



- ベンゾトリアゾール+没食子酸(nードデシル)、
- ・5-メチル-1 H-ベンゾトリアゾールベンゾトリアゾール+没食子酸(n-プロピル)、
 - ・5-メチル-1H-ベンゾトリアゾール+没食子酸(n-オクチル)、又は
- 5 ・5-メチル-1 H-ベンゾトリアゾール+没食子酸(n-ドデシル) である項20に記載の軸受用潤滑油。

項24 40 \mathbb{C} における動粘度が $5\sim10\,\mathrm{mm}^2/\mathrm{s}$ であり、かつ、 $0\,\mathbb{C}$ における動粘度が $15\sim40\,\mathrm{mm}^2/\mathrm{s}$ である項1に記載の軸受用潤滑油。

発明の詳細な記載

(a) 成分:一般式(1)で表されるジエステル

本発明の一般式(1)で表されるジエステル(以下、「本エステル」という。)は、所定の酸成分、即ち、一般式R¹COOHで表される直鎖状飽和脂肪族モノカルボン酸又はR²COOH(式中R¹及びR²は前記に同じ)で表される直鎖状飽和脂肪族モノカルボン酸又はこれらカルボン酸の混合物と一般式(2)

HO-A-OH (2)

20

10

[式中、Aは、炭素数2~10 (特に3~10)の、直鎖脂肪族二価アルコール 残基又は1個若しくは2個以上の分枝を有する分岐脂肪族二価アルコール残基を 表す。]

で表されるアルコール成分とを、常法に従って、好ましくは窒素等の不活性ガス 25 雰囲気下、エステル化触媒の存在下又は無触媒下で加熱撹拌しながらエステル化 することにより容易に調製されるエステル化合物である。

<酸成分>

本エステルの酸成分としては、炭素数4~18の脂肪族飽和直鎖状モノカルボ

5

ン酸、即ち、一般式R¹COOH又はR²COOH(式中R¹及びR²は、炭素数3~17の直鎖状アルキル基を示す。)で表されるモノカルボン酸であり、より具体的には、n-プタン酸、n-ペンタン酸、n-ヘキサン酸、n-ヘプタン酸、n-イプタン酸、n-オクタン酸、n-デカン酸、n-デカン酸、n-デカン酸、n-デカン酸、n-デカン酸、n-ペンタデカン酸、n-ヘキサデカン酸、<math>n-ペプタデカン酸、n-ペプタデカン酸、n-ヘキサデカン酸、n-ヘプタデカン酸、n-イプタデカン酸が例示される。

これらの中でも、炭素数 $4\sim12$ の脂肪族飽和直鎖状モノカルボン酸、即ち、一般式 R^1 COOH 又は R^2 COOH(式中 R^1 及び R^2 は、炭素数 $3\sim11$ の直鎖 アルキル基を示す。)で表されるモノカルボン酸が好ましい。

- 10 より詳しくは、低温流動性に優れ、低温粘度が低い点で、炭素数 4~9の脂肪族飽和直鎖状モノカルボン酸、即ち、一般式 R¹COOH又は R²COOH(式中 R¹及び R²は炭素数 3~8の直鎖状アルキル基を示す)で表されるモノカルボン酸が好ましく、具体的には、nーブタン酸、nーペンタン酸、nーヘキサン酸、nーヘプタン酸、nーオクタン酸、nーノナン酸が例示される。また、耐熱性に 優れる点で、炭素数 8~12の脂肪族飽和直鎖状モノカルボン酸、即ち、一般式 R¹COOH又は R²COOH(式中 R¹及び R²は炭素数 7~11の直鎖状アルキル基を示す)で表されるモノカルボン酸が好ましく、具体的には、nーオクタン酸、nーノナン酸、nーデカン酸、nーウンデカン酸、nードデカン酸が例示される。
- 20 これらのうち特に、炭素数 $7 \sim 10$ の脂肪族飽和直鎖状モノカルボン酸、即ち、一般式 R^1 COOH又は R^2 COOH(式中 R^1 及び R^2 は、炭素数 $6 \sim 9$ の直鎖状アルキル基を示す。)で表されるモノカルボン酸、即ち、n- プタン酸、n- プタン酸、n- アンカン酸が推奨される。

上記酸成分は、それぞれ単独で又は2種以上混合して用いることも可能である。 25 尚、2種以上の酸を混合して用いた場合、得られるエステルには、1分子中に2 種以上の酸に由来するアシル基を含む混基エステルが含まれる。

上記酸成分の炭素数が4未満では、エステルの揮発量が多くなる傾向が見られ、 一方、炭素数が18を越えると低温粘度が高くなる傾向が見られる。

<アルコール成分>

上記一般式(1)において、脂肪族二価アルコール残基Aは、上記一般式(2)で表される脂肪族二価アルコールから二つの水酸基を除いて得られる残基(二価の基)を指す。特に、Aは、炭素数2~10(特に3~10)の直鎖アル5 キレン基を示すか、或いは、Aは、主鎖である直鎖アルキレン基とこれに結合した1個若しくは2個以上のアルキル基(分枝)とからなり、該直鎖アルキレン基と該1個若しくは2個以上のアルキル基との合計炭素数が2~10(特に3~10)である分岐鎖アルキレン基を示す。但し、Aが分岐鎖アルキレン基であって、2個以上のアルキル基を有する場合、2個以上のアルキル基は同一の炭素原子に10 結合していないものとする。

換言すると、Aは、炭素数 $2\sim10$ 、特に $3\sim10$ の直鎖状アルキレン基であるか、或いは、Aは、モノ又はポリアルキル置換の直鎖状アルキレン基であって、該モノ又はポリアルキル置換基と該直鎖状アルキレン基との合計炭素数が $2\sim10$, 特に $3\sim10$ である。

15 Aが分岐アルキル基である場合、分枝であるアルキル基の数は1又は2個、特に1個が好ましい。

かかる残基Aを含むアルコール成分としては、炭素数 2~10,特に3~10の1個若しくは2個の分枝を有していてもよい脂肪族二価アルコール、特に飽和脂肪族二価アルコールが例示される。但し、該二価アルコールが2個以上の分枝(即ち、アルキル基)を有する場合、2個以上の分枝(アルキル基)は同一の炭素原子に結合していないものである。従って、該アルコール成分としては、2,2ージメチルプロパンジオール(ネオペンチルグリコール)、2,2ージエチルプロパンジオール、2ーブチルー2ーエチルプロパンジオール等の分子内にネオペンチル型構造を有するジオールを含まない。

25 アルコール成分としては、具体的には、エチレングリコール、1,2ープロパンジオール、1,3ープロパンジオール、2ーメチルー1,3ープロパンジオール、1,3ープタンジオール、1,4ープタンジオール、2ーメチルー1,4ープタンジオール、1,4ーペンタンジオール、1,5ーペンタンジオール、2ーメチルー1,5ーペンタンジオール、3ーメチルー1,5ーペンタンジオール、

1,5-ヘキサンジオール、1,6-ヘキサンジオール、2-メチル-1,6- ヘキサンジオール、3-メチル-1,6-ヘキサンジオール、1,6-ヘプタンジオール、1,7-ヘプタンジオール、2-メチル-1,7-ヘプタンジオール、3-メチル-1,7-ヘプタンジオール、4-メチル-1,7-ヘプタンジオール、1,7-オクタンジオール、1,8-オクタンジオール、2-メチル-1,8-オクタンジオール、3-メチル-1,8-オクタンジオール、4-メチル-1,8-オクタンジオール、1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオール、2-メチル-1,9-ノナンジオール、2-メチル-1,9-ノナンジオール、4-メチル-1,9-ノナンジオール、3-メチル-1,9-ノナンジオール、4-メチル-1,9-ノナンジオール、5-メチル-1,9-ノナンジオール、1,10-デカンジオール、2-エチル-1,3-ヘキサンジオール、2,4-ジエチル-1,5-ペンタンジオールなどが例示される。上記アルコール成分は、単独でエステル化に供することが可能であり、また、2種以上のアルコールを混合して用いることも可能である。

これらの中でも、耐熱性及び低温流動性に優れる点で、分枝を $1\sim2$ 個有する 5 炭素数 $4\sim6$ の脂肪族二価アルコールが好ましく、特に分枝を1個有する炭素数 $4\sim6$ の脂肪族二価アルコールが好ましい。より具体的には、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、1, 3-ブタンジオール、2-メチル-1, 4-ブタン ジオール、1, 4-ペンタンジオール、2-メチル-1, 5-ペンタンジオール、 3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 5-ヘキサンジオール等が例示さ れ、なかでも特に、3-メチル-1, 5-ペンタンジオールが好ましい。

<エステル化反応>

エステル化反応を行うに際し、酸成分は、例えば、アルコール成分1モルに対して、2.0~3.0モル、好ましくは2.01~2.5モル用いられる。

25 エステル化触媒としては、ルイス酸類、アルカリ金属類、スルホン酸類等が例示される。ルイス酸としては、具体的には、アルミニウム誘導体、錫誘導体、チタン誘導体が例示され、アルカリ金属類としてはナトリウムアルコキシド、カリウムアルコキシド等が例示され、またスルホン酸類としてはパラトルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、硫酸等が例示される。その使用量は、例えば、原料で

5

20

25

ある酸及びアルコールの総重量に対して0.05~1.0重量%用いられる。

エステル化温度としては、 $150\sim230$ \mathbb{C} の範囲が推奨され、通常、 $3\sim3$ 0 時間で反応は完結する。

エステル化においては、生成してくる水をベンゼン、トルエン、キシレン、シ クロヘキサン等の溶剤を用いて系外に共沸留去させてもよい。

エステル化反応終了後、過剰の原料を減圧下または常圧下にて留去する。引き続き、慣用の精製方法、例えば、中和、水洗、液液抽出、減圧蒸留、活性炭処理等の吸着精製等によりエステルを精製することが可能である。

10 〈好ましいジエステル〉

本エステルの中でも、好ましいジエステルとしては、2-メチル-1,3-プロパンジオール、1,3-ブタンジオール、2-メチル-1,4-ブタンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール又は1,5-ヘキサンジオールと、炭素数715~10の脂肪族飽和直鎖状モノカルボン酸とのジエステルが例示される。

2-メチル-1, 3-プロパンジオールと炭素数 $7\sim10$ の脂肪族飽和直鎖状モノカルボン酸とのジエステルとしては、具体的には、2-メチル-1, 3-プロパンジオールジ(n-ヘプタノエート)、2-メチル-1, 3-プロパンジオールジ(n-オクタノエート)、2-メチル-1, 3-プロパンジオールジ(n-オクタノエート)、2-メチル-1, 3-プロパンジオールジ(n-デカノエート)が挙げられる。

1, $3-\vec{j}$ タンジオールと炭素数 $7\sim10$ の脂肪族飽和直鎖状モノカルボン酸とのジエステルとしては、具体的には、1, $3-\vec{j}$ タンジオールジ($n-\wedge$ プタノエート)、1, $3-\vec{j}$ タンジオールジ(n-オクタノエート)、1, $3-\vec{j}$ タンジオールジ(n-ノナノエート)、1, $3-\vec{j}$ タンジオールジ(n-ノナノエート)が例示される。

2-メチル-1, 4-ブタンジオールと炭素数 $7\sim1$ 0 の脂肪族飽和直鎖状モノカルボン酸とのジエステルとしては、具体的には、2-メチル-1, 4-ブタンジオールジ(n-ヘプタノエート)、2-メチル-1, 4-ブタンジオールジ

(n-オクタノエート)、2-メチル-1, 4-ブタンジオールジ (n-ノナノエート)、2-メチル-1, 4-ブタンジオールジ (n-デカノエート) が例示される。

1, 4-ペンタンジオールと炭素数7~10の脂肪族飽和直鎖状モノカルボン 酸とのジエステルとしては、具体的には、<math>1, 4-ペンタンジオールジ(n-へ プタノエート)、<math>1, 4-ペンタンジオールジ(n-オクタノエート)、<math>1, 4-ペンタンジオールジ(n-1) (n-1) が例示される。

2-メチル-1,5-ペンタンジオールと炭素数7~10の脂肪族飽和直鎖状 10 モノカルボン酸とのジエステルとしては、具体的には、2-メチル-1,5-ペ ンタンジオールジ(n-ヘプタノエート)、2-メチル-1,5-ペンタンジオ ールジ(n-オクタノエート)、2-メチル-1,5-ペンタンジオールジ(n -ノナノエート)、2-メチル-1,5-ペンタンジオールジ(n-デカノエート)が例示される。

15 3-メチル-1,5-ペンタンジオールと炭素数7~10の脂肪族飽和直鎖状モノカルボン酸とのジエステルとしては、具体的には、3-メチル-1,5-ペンタンジオールジ(n-ヘプタノエート)、3-メチル-1,5-ペンタンジオールジ(n-オクタノエート)、3-メチル-1,5-ペンタンジオールジ(n-デカノエート)、3-メチル-1,5-ペンタンジオールジ(n-デカノエート)が例示される。

1, 5-ヘキサンジオールと炭素数 $7\sim1$ 0 の脂肪族飽和直鎖状モノカルボン酸とのジエステルとしては、具体的には、1, 5-ヘキサンジオールジ(n-クタノエート)、1, 5-ヘキサンジオールジ(n-オクタノエート)、1, 5-ヘキサンジオールジ(n-

25 ーデカノエート)が例示される。

上記の好ましいジエステルの中でも特に、3-メチルー1, 5-ペンタンジオールと炭素数 $7\sim1$ 0 の脂肪族飽和直鎖状モノカルボン酸とのジエステルが好ましい。なかでも低温流動性に優れる点で、3-メチルー1, 5-ペンタンジオールジ(n-ヘプタノエート)、3-メチルー1, 5-ペンタンジオールジ(n-

オクタノエート)、3-メチルー1, 5-ペンタンジオールジ(n-ノナノエート)が好ましく、耐熱性に優れる点で、3-メチルー1, 5-ペンタンジオールジ(n-オクタノエート)、3-メチルー1, 5-ペンタンジオールジ(n-ナノエート)、3-メチルー1, 5-ペンタンジオールジ(n-デカノエート)が好ましい。更には耐熱性と低温流動性のバランスに優れる点で、特に、3-メチルー1, 5-ペンタンジオールジ(n-オクタノエート)、3-メチルー1, 5-ペンタンジオールジ(n-ノナノエート)が好ましい。

また、本エステルの内、炭素数 7~10の脂肪族飽和直鎖状モノカルボン酸から選ばれる2種の脂肪酸と、2-メチル-1,3-プロパンジオール、1,3-10 ブタンジオール、2-メチル-1,4ーブタンジオール、1,4ーペンタンジオール、2-メチル-1,5-ペンタンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール及び1,5-ヘキサンジオールから選ばれる1種の二価アルコールとから得られるジエステルも好ましい。このような2種の脂肪酸と二価アルコールとから得られるジエステルは、一方のエステル基と他のエステル基とが異なる混基ジエステル、二つのエステル基が使用した2種の脂肪酸の一方に由来するジエステル、二つのエステル基が使用した2種の脂肪酸の他方に由来するジエステル、二つのエステル基が使用した2種の脂肪酸の他方に由来するジエステルで含有するエステル混合物である。このようなエステル混合物はそのまま使用することもできるし、該混基ジエステルのみを分離して使用してもよい。

これらの2種の脂肪酸と2-メチル-1,3-プロパンジオールを用いた好ま 20 しいジエステルとしては、具体的には、2-メチル-1,3-プロパンジオールとn-ヘプタン酸及びn-オクタン酸とから得られるジエステル、2-メチル-1,3-プロパンジオールとn-ヘプタン酸及びn-ノナン酸とから得られるジエステル、2-メチル-1,3-プロパンジオールとn-ヘプタン酸及びn-デカン酸とから得られるジエステル、2-メチル-1,3-プロパンジオールとn -オクタン酸及びn-デカン酸とから得られるジエステル。2-メチル-1,3-プロパンジオールとn-オクタン酸及びn-デカン酸とから得られるジエステル、2-メチル-1,3-プロパンジオールとn-オクタン酸及びn-デカン酸とから得られるジエステル、2-メチル-1,3-プロパンジオールとn-ノナン酸及びn-デカン酸とから得られるジエステルら得られるジエステル等が例示される。

また、2種の脂肪酸と1、3-ブタンジオールを用いた好ましいジエステルと

しては、具体的には、1,3-ブタンジオールとn-ヘプタン酸及びn-オクタン酸とから得られるジエステル、1,3-ブタンジオールとn-ヘプタン酸及びn-ノナン酸とから得られるジエステル、1,3-ブタンジオールとn-ヘプタン酸及びn-デカン酸とから得られるジエステル、1,3-ブタンジオールとn-オクタン酸及びn-デカン酸とから得られるジエステル、1,3-ブタンジオールとn-オクタン酸及びn-デカン酸とから得られるジエステル、1,3-ブタンジオールとn-ノナン酸及びn-デカン酸とから得られるジエステルが例示される。

2種の脂肪酸と2-メチル-1,4-ブタンジオールを用いた好ましいジエス
10 テルとしては、具体的には、2-メチル-1,4-ブタンジオールとn-ヘプタン酸及びn-オクタン酸とから得られるジエステル、2-メチル-1,4-ブタンジオールとn-ヘプタン酸及びn-ノナン酸とから得られるジエステル、2-メチル-1,4-ブタンジオールとn-ペプタン酸及びn-デカン酸とから得られるジエステル、2-メチル-1,4-ブタンジオールとn-オクタン酸及びn
15 -ノナン酸とから得られるジエステル、2-メチル-1,4-ブタンジオールと
n-オクタン酸及びn-デカン酸とから得られるジエステル、2-メチル-1,4-ブタンジオールと
n-オクタン酸及びn-デカン酸とから得られるジエステル、2-メチル-1,4-ブタンジオールとn-ノナン酸及びn-デカン酸とから得られるジエステルが例示される。

2種の脂肪酸と1,4-ペンタンジオールを用いた好ましいジエステルとして は、具体的には、1,4-ペンタンジオールとn-ヘプタン酸及びn-オクタン 酸とから得られるジエステル、1,4-ペンタンジオールとn-ヘプタン酸及び n-ノナン酸とから得られるジエステル、1,4-ペンタンジオールとn-ヘプタン酸及びn-デカン酸とから得られるジエステル、1,4-ペンタンジオールとn-オクタン酸及びn-ブナン酸とから得られるジエステル、1,4-ペンタンジオールとn-オクタン酸及びn-デカン酸とから得られるジエステル、1,4-ペンタンジオールとn-ノナン酸及びn-デカン酸とから得られるジエステル、1,4-ペンタンジオールとn-ノナン酸及びn-デカン酸とから得られるジエステルが例示される。

2種の脂肪酸と2-メチル-1, 5-ペンタンジオールを用いた好ましいジエステルとしては、具体的には、2-メチル-1, 5-ペンタンジオールとn-ヘ

プタン酸及びn-オクタン酸とから得られるジエステル、2-メチルー1, 5-ペンタンジオールとn-ペプタン酸及びn-ノナン酸とから得られるジエステル、2-メチルー1, 5-ペンタンジオールとn-ペプタン酸及びn-デカン酸とから得られるジエステル、2-メチルー1, 5-ペンタンジオールとn-オクタン酸及びn-ノナン酸とから得られるジエステル、2-メチルー1, 5-ペンタンジオールとn-オクタン酸及びn-デカン酸とから得られるジエステル、2-メチルー1, 5-ペンタンジオールとn-オクタンジオールとn-ノナン酸及びn-デカン酸とから得られるジエステルが例示される。

2種の脂肪酸と3-メチル-1,5-ペンタンジオールを用いた好ましいジエステルとしては、具体的には、3-メチル-1,5-ペンタンジオールとn-ヘプタン酸及びn-オクタン酸とから得られるジエステル、3-メチル-1,5-ペンタンジオールとn-ヘプタン酸及びn-ノナン酸とから得られるジエステル、3-メチル-1,5-ペンタンジオールとn-ヘプタン酸及びn-デカン酸とから得られるジエステル、3-メチル-1,5-ペンタンジオールとn-オクタン 酸及びn-ノナン酸とから得られるジエステル、3-メチル-1,5-ペンタンジオールとn-オクタン酸及びn-デカン酸とから得られるジエステル、3-メチル-1,5-ペンタンジオールとn-オクタン酸及びn-デカン酸とから得られるジエステル、3-メチル-1,5-ペンタンジオールとn-ノナン酸及びn-デカン酸とから得られるジエステルが例示される。

2種の脂肪酸と1,5-ヘキサンジオールを用いた好ましいジエステルとして は、具体的には、1,5-ヘキサンジオールとn-ヘプタン酸及びn-オクタン 酸とから得られるジエステル、1,5-ヘキサンジオールとn-ヘプタン酸及び n-ノナン酸とから得られるジエステル、1,5-ヘキサンジオールとn-ヘプタン酸及びn-デカン酸とから得られるジエステル、1,5-ヘキサンジオールとn-オクタン酸及びn-デカン酸とから得られるジエステル、1,5-ヘキサンジオールとn-オクタン酸及びn-デカン酸とから得られるジエステル、1,5-ヘキサンジオールとn-オクタン酸及びn-デカン酸とから得られるジエステル、1,5-ヘキサンジオールとn-ノナン酸及びn-デカン酸とから得られるジエステルが例示される。

上記の2種の脂肪酸を用いた好ましいジエステルの中でも特に、3-メチル-1, 5-ペンタンジオールと炭素数7~10の脂肪族飽和直鎖状モノカルボン酸から選

ばれる2種の脂肪酸を用いたエステルが好ましい。なかでも低温流動性に優れる点 で、3-メチル-1,5-ペンタンジオールとn-ヘプタン酸及びn-オクタン酸 とから得られるジエステル、3-メチル-1,5-ペンタンジオールとn-ヘプタ ン酸及びn-ノナン酸とから得られるジエステル、3-メチル-1,5-ペンタン 5 ジオールとn-ヘプタン酸及びn-デカン酸とから得られるジエステル、3-メチ ルー1,5-ペンタンジオールとn-オクタン酸及びn-ノナン酸とから得られる ジエステル、3-メチル-1,5-ペンタンジオールとn-オクタン酸及びn-デ カン酸とから得られるジエステルが好ましく、耐熱性に優れる点で、3-メチルー 1,5-ペンタンジオールとn-オクタン酸及びn-ノナン酸とから得られるジエ 10 ステル、3-メチル-1,5-ペンタンジオールとn-オクタン酸及びn-デカン 酸とから得られるジエステル、3-メチル-1,5-ペンタンジオールとn-ノナ ン酸及びn-デカン酸とから得られるジエステルが好ましい。更には、耐熱性と低 温流動性のバランスに優れる点で3-メチル-1,5-ペンタンジオールとn-オ クタン酸及びn-ノナン酸とから得られるジエステル、3-メチル-1,5-ペン 15 タンジオールとn-オクタン酸及びn-デカン酸とから得られるジエステルが好ま しい。

19

本発明の潤滑油は、本エステルの1種若しくは2種以上を含有する。

本エステルの全酸価としては、0.1mgKOH/g以下、好ましくは0.05mgKOH/g以下であることが望ましい。全酸価が0.1mgKOH/g以下のときには耐熱性と潤滑性のバランスが良好である。全酸価は中和により調整可能である。

本工ステルの水酸基価としては、5mgKOH/g以下、好ましくは3mgKOH/g以下、更に好ましくは1mgKOH/g以下であることが望ましい。水酸基価が5mgKOH/g以下のときには耐熱性が向上する。水酸基価は、残存 する水酸基を反応工程で十分に低減することにより調整可能である。

本エステルの硫酸灰分としては、30ppm以下、好ましくは10ppm以下であることが好ましい。硫酸灰分が30ppm以下のときには耐熱性が向上する。硫酸灰分は、本エステルの原料となる酸及び/又はアルコールとして硫酸灰分が低いもの(例えば、30ppm以下のもの)を用い、また、触媒として金属触媒



を使用した場合、触媒自身及び触媒由来の有機金属化合物を中和、水洗、吸着精製にて十分に除去することで調整可能である。

本エステルのヨウ素価としては、1以下、好ましくは0.5以下、更に好ましくは0.1以下である。ヨウ素価が1以下のときは耐熱性が向上する。ヨウ素価は、本エステルの原料となる酸及び/又はアルコールとしてヨウ素価が低いもの(例えば、0.3以下のもの)を用いることにより調整可能である。また、精製したヨウ素価が1以上のエステルを還元(水添)することにより調整可能である。本エステルの中でも、0℃の動粘度が低く、耐熱性に優れる点で、分子量が320~400、好ましくは330~380であるものが推奨される。

10 本エステルの中でも、JIS-K-2269に記載される流動点が-20 \mathbb{C} 以下であるものが好ましく、より低温での使用に適する点で-30 \mathbb{C} 以下、更には-40 \mathbb{C} 以下であるものが最も好ましい。

本エステルの中でも、JIS-K-2283に記載される粘度指数が150以上が好ましく、より好ましくは160以上、更に好ましくは170以上である。

15 粘度指数が150以上であるエステルは広範囲の温度領域で低粘度であり、耐熱性にも優れる。

<本エステルの使用量>

本エステルの使用量は、広い範囲から選択できるが、一般には本発明の軸受用 20 潤滑油に対して、即ち、(a)成分と(b)成分との合計量に対して、99.99~9 5 重量%が好ましく、99.9~98重量%がより好ましい。

(b)成分:フェノール系酸化防止剤及びアミン系酸化防止剤

<フェノール系酸化防止剤>

25 本発明のフェノール系酸化防止剤としては、この分野で使用されている公知の ものが特に制限されることなく使用できる。これらフェノール系酸化防止剤のう ちでも、特に、分子内に硫黄を含有しない炭素数6~100、好ましくは10~ 80のものが好ましい。

具体的には、2,6-ジーt-ブチルフェノール、2,6-ジーt-ブチルー

p-クレゾール、4,4'-メチレンビス(2,6-ジ-t-ブチルフェノー ル)、4, 4' -ブチリデンビス(3-メチル-6-t-ブチルフェノール)、 2, 2'-メチレンピス(4-エチル-6-t-プチルフェノール)、2, 2' ーメチレンビス (4-メチル-6-t-ブチルフェノール)、4,4'-イソプ ロピリデンビスフェノール、2, 4-ジメチル-6-t-ブチルフェノール、テ トラキス [メチレン-3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニ ル)プロピオネート]メタン、1,1,3-トリス(2-メチルー4-ヒドロキ シー5-t-ブチルフェニル) ブタン、1,3,5-トリメチルー2,4,6-トリス (3, 5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) ベンゼン、2, 2 ,-ジヒドロキシ-3,3,-ジ(lpha-メチルシクロヘキシル)-5,5,-ジ メチルージフェニルメタン、2,2'-イソブチリデンビス(4,6-ジメチル フェノール)、2,6-ビス(2'-ヒドロキシ-3'-t-ブチル-5'-メ チルベンジル) -4-メチルフェノール、1,1'-ビス(4-ヒドロキシフェ ニル)シクロヘキサン、2, 5 - ジ- t - アミルヒドロキノン、2, 5 - ジ- t ーブチルヒドロキノン、1, 4 ージヒドロキシアントラキノン、3 - t ーブチル -4-ヒドロキシアニソール、2-t-ブチル-4-ヒドロキシアニソール、2, 4-ジベンゾイルレゾルシノール、4-t-ブチルカテコール、2,6-ジ-t ーブチルー4ーエチルフェノール、2ーヒドロキシー4ーメトキシベンゾフェノ ン、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシー4-メト キシベンゾフェノン、2, 4, $5-トリヒドロキシベンゾフェノン、<math>\alpha-トコフ$ 20 ェロール、ビス[2-(2-ヒドロキシ-5-メチル-3-t-ブチルベンジ ル) -4-メチル-6-t-ブチルフェニル] テレフタレート、トリエチレング リコールービス [3-(3-t-ブチルー5-メチルー4-ヒドロキシフェニル プロピオネート]、1,6-ヘキサンジオールービス[3-(3,5-ジーt-ブチルー4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]等が例示される。 25 この中でも、特に、2,6-ジーt-ブチルフェノール、2,6-ジーt-ブ チルーp-クレゾール、4,4'-メチレンビス(2,6-ジーt-ブチルフェ

ノール)、4, 4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-t-ブチルフェノー

ル)、2,2'ーメチレンビス(4ーエチルー6ーtープチルフェノール)、2,

2'ーメチレンビス(4ーメチルー6ーtーブチルフェノール)、4,4'ーイソプロピリデンビスフェノール、2,4ージメチルー6ーtーブチルフェノール、テトラキス[メチレンー3ー(3,5ージーtープチルー4ーヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、1,1,3ートリス(2ーメチルー4ーヒドロキシー5ーtーブチルフェニル)ブタン、1,3,5ートリメチルー2,4,6ートリス(3,5ージーtーブチルー4ーヒドロキシベンジル)ベンゼン、2,6ージーtーブチルー4ーエチルフェノール、ピス[2ー(2ーヒドロキシー5ーメチルー3ーtーブチルベンジル)ー4ーメチルー6ーtーブチルフェニル]テレフタレート、トリエチレングリコールービス[3ー(3ーtーブチルー5ーメ10 チルー4ーヒドロキシフェニルプロピオネート]、1,6ーヘキサンジオールービス[3ー(3,5ージーtーブチルー4ーヒドロキシフェニル)プロピオネート]が好ましく、更には、2,6ージーtーブチルフェノール)、2,6ージーtーブチルフェノールが最も好ましい。

15 フェノール系酸化防止剤は1種単独で若しくは2種以上を組み合わせて用いてもよく、その添加量は、通常、軸受用潤滑油に対して、即ち、(a)成分と(b)成分との合計量に対して、 $0.01\sim5$ 重量%であり、好ましくは $0.1\sim2$ 重量%である。

20 〈アミン系酸化防止剤〉

本発明のアミン系酸化防止剤としては、この分野で使用されている公知のものが特に制限されることなく使用できる。これらアミン系酸化防止剤のうちでも、特に、分子中に硫黄を含有しない炭素数 $6\sim60$ のものであり、好ましくは $10\sim40$ のものが好ましい。

25 具体的には、ジフェニルアミン、モノブチル(直鎖及び分岐鎖を含む)ジフェニルアミン、モノペンチル(直鎖及び分岐鎖を含む)ジフェニルアミン、モノヘキシル(直鎖及び分岐鎖を含む)ジフェニルアミン、モノヘプチル(直鎖及び分岐鎖を含む)ジフェニルアミン、モノオクチル(直鎖及び分岐鎖を含む)ジフェニルアミン等のモノアルキルジフェニルアミン、特にモノ(C4-C9アルキル)

ジフェニルアミン(即ち、ジフェニルアミンの二つのペンゼン環の一方が、アル キル基、特にC₄-C₃アルキル基でモノ置換されているもの、即ち、モノアルキ ル置換されたジフェニルアミン)、p,p'ージプチル(直鎖及び分岐鎖を含 む)ジフェニルアミン、p,p'ージペンチル(直鎖及び分岐鎖を含む)ジフェ ニルアミン、p, p'ージヘキシル(直鎖及び分岐鎖を含む)ジフェニルアミン、 5 p, p'ージヘプチル(直鎖及び分岐鎖を含む)ジフェニルアミン、p, p'ー ジオクチル (直鎖及び分岐鎖を含む) ジフェニルアミン、 p, p'ージノニル (直鎖及び分岐鎖を含む) ジフェニルアミン等のジ(アルキルフェニル) アミン、 特にp, p'ージ(C4-C9アルキルフェニル)アミン(即ち、ジフェニルアミ 10 ンの二つのベンゼン環の各々が、アルキル基、特にC4-C9アルキル基でモノ置 換されているジアルキル置換のジフェニルアミンであって、二つのアルキル基が 同一であるもの)、ジ(モノC4-C9アルキルフェニル)アミンであって、一方 のベンゼン環上のアルキル基が他方のベンゼン環上のアルキル基と異なるもの、 ジ(ジ-C₄-C₃アルキルフェニル)アミンであって、二つのベンゼン環上の4 15 つのアルキル基のうちの少なくとも1つが残りのアルキル基と異なるもの等のジ フェニルアミン類; N-フェニル-1-ナフチルアミン、N-フェニル-2-ナ フチルアミン、4-オクチルフェニル-1-ナフチルアミン、4-オクチルフェ ニルー2-ナフチルアミン等のナフチルアミン類;p-フェニレンジアミン、N -フェニル-N'-イソプロピル-p-フェニレンジアミン、N-フェニル-N '-(1,3-ジメチルプチル)-p-フェニレンジアミン等のフェニレンジア 20 ミン類等が例示される。この中でも、特に、p,p'-ジオクチル(直鎖及び分 岐鎖を含む) ジフェニルアミン、p, p'ージノニル(直鎖及び分岐鎖を含む) ジフェニルアミン、N-フェニル-1-ナフチルアミンが好ましい。

なお、本明細書において「(直鎖及び分岐鎖を含む」とは、直鎖アルキル及び 25 分岐鎖アルキルの一方又は双方を含むという意味である。

アミン系酸化防止剤は1種若しくは2種以上を組み合わせて用い、その添加量は、通常、軸受用潤滑油に対して、即ち、(a)成分と(b)成分との合計量に対して、 $0.01\sim5$ 重量%であり、好ましくは $0.1\sim2$ 重量%である。

WO 2004/018595

〈フェノール系酸化防止剤とアミン系酸化防止剤との併用〉

本発明に係わるフェノール系酸化防止剤とアミン系酸化防止剤は、それぞれの 1種若しくは2種以上を組み合わせて用いることが可能である。

両者の比率は、特に制限されず広い範囲から適宜選択できるが、一般にはフェノール系酸化防止剤(I)のアミン系酸化防止剤(II)に対する重量比が、I:II=1:0.05~20、特に1:0.2~5となるように併用するのが好ましい。好ましい組み合わせとしては、2,6-ジーtーブチルーpークレゾール、4,4'ーメチレンピス(2,6-ジーtーブチルフェノール)及び2,6-ジーtーブチルー4ーエチルフェノールからなる群から選ばれる1種若しくは2種以上した、p,p'ージオクチル(直鎖及び分岐鎖を含む)ジフェニルアミン、p,p'ージノニル(直鎖及び分岐鎖を含む)ジフェニルアミン、及びNーフェニルー1ーナフチルアミンからなる群から選ばれる1種若しくは2種以上からなる組み

具体的には、以下の組み合わせが好ましい:

合わせが例示される。

- 15 ・2, 6 ジー t ブチルー p クレゾール+ p, p' ジオクチル (直鎖及び 分岐鎖を含む) ジフェニルアミン、
 - ・2, 6 ジー t ブチルー p クレゾール+ p, p' ジノニル(直鎖及び分岐鎖を含む)ジフェニルアミン、
- ・2, 6 ジー t プチルー p クレゾール+ N フェニルー 1 ナフチルアミ 20 ン、
 - ・4, 4'ーメチレンビス(2,6-ジーtーブチルフェノール)+p,p'ージオクチル(直鎖及び分岐鎖を含む)ジフェニルアミン、
 - ・4, 4'-メチレンビス(2,6-ジ-t-ブチルフェノール)+p,p'-ジノニル(直鎖及び分岐鎖を含む)ジフェニルアミン、
- 25 ・4, 4'ーメチレンビス (2, 6ージー t ープチルフェノール) +Nーフェニルー1 ーナフチルアミン、
 - ・2, 6 ジー t プチルー 4 エチルフェノール + p, p' ジオクチル(直 鎖及び分岐鎖を含む)ジフェニルアミン、
 - \cdot 2, 6 ジー t ブチルー 4 エチルフェノール + p, p $^{\prime}$ ジノニル(直鎖

WO 2004/018595



及び分岐鎖を含む) ジフェニルアミン、

・2, 6-ジ-t-プチルー4-エチルフェノール+N-フェニルー1ーナフチルアミン等が例示される。

この中でも耐熱性に優れる点で、より効果的な組み合わせとして、

- 5 ・ 4 , 4 ' メチレンビス(2 , 6 ジー t ブチルフェノール) + p , p ' ジオクチル(直鎖及び分岐鎖を含む)ジフェニルアミン、
 - ・4, 4'ーメチレンビス(2, 6ージーtーブチルフェノール)+p, p'ージノニル(直鎖及び分岐鎖を含む)ジフェニルアミン、
- ・4, 4'ーメチレンビス(2, 6-ジ-t-ブチルフェノール)+N-フェニ 10 ルー1ーナフチルアミン

等が推奨される。

フェノール系酸化防止剤とアミン系酸化防止剤を組み合わせたその添加量は、 通常、軸受用潤滑油に対して、即ち、(a)成分と(b)成分との合計量に対して、0. 01~5重量%であり、好ましくは0. 1~2重量%である。

15

(c) 成分: リン系化合物及び脂肪族直鎖状モノカルボン酸

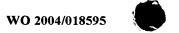
本発明の軸受用潤滑油は、更に、必要に応じて、リン系化合物及び脂肪族直鎖 状モノカルボン酸からなる群から選ばれる少なくとも1種を用いることにより潤 滑性をより一層向上させることができる。

20 <リン系化合物>

リン系化合物としては、この分野で公知のリン系化合物を広く使用することができるが、例えば、分子内に硫黄を含有しない炭素数12~70、特に12~50のものが好ましい。

具体的には、リン酸トリエステル、亜リン酸トリエステルが挙げられる。

25 リン酸トリエステルとしては、例えば、トリブチル(直鎖及び分岐鎖を含む)ホスフェート、トリヘプチル(直鎖及び分岐鎖を含む)ホスフェート、トリオクチル(直鎖及び分岐鎖を含む)ホスフェート、トリノニル(直鎖及び分岐鎖を含む)ホスフェート、トリデシル(直鎖及び分岐鎖を含む)ホスフェート、トリウンデシル(直鎖及び分岐鎖を含む)ホスフェート、トリウ



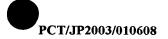


鎖を含む)ホスフェート、トリトリデシル(直鎖及び分岐鎖を含む)ホスフェー ト、トリテトラデシル(直鎖及び分岐鎖を含む)ホスフェート、トリペンタデシ ル(直鎖及び分岐鎖を含む)ホスフェート、トリヘキサデシル(直鎖及び分岐鎖 を含む)ホスフェート、トリヘプタデシル(直鎖及び分岐鎖を含む)ホスフェー ト、トリオクタデシル(直鎖及び分岐鎖を含む)ホスフェート等のトリ(直鎖状 又は分岐鎖C4-C18アルキル) ホスフェート、トリシクロヘキシルホスフェート、 トリシクロペンチルホスフェート等のトリ(C₄-C₈シクロアルキル)ホスフェー ト、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリキシレニルホ スフェート、クレジルジフェニルホスフェート、キシレニルジフェニルホスフェ ート、トリス(トリブロモフェニル)ホスフェート、トリス(ジブロモフェニ ル) ホスフェート、トリス (2、4-ジ-t-ブチルフェニル) ホスフェート、 トリ(ノニルフェニル)ホスフェート等のトリアリールホスフェート、特にトリ (非置換又は置換フェニル) ホスフェート (該置換フェニル基は、Ci-Cioアルキル、 ハロゲン原子(特に臭素原子)及び水酸基からなる群から選ばれる1~3個の置 換基で置換されており、また、該3つのフェニル基の1又は2個が非置換で残り が置換されていてもよい)を挙げることができる。

また、亜リン酸トリエステルとしては、トリブチル(直鎖及び分岐鎖を含む)ホスファイト、トリヘプチル(直鎖及び分岐鎖を含む)ホスファイト、トリオクチル(直鎖及び分岐鎖を含む)ホスファイト、トリオクチル(直鎖及び分岐鎖を含む)ホスファイト、トリウンデシル(直鎖及び分岐鎖を含む)ホスファイト、トリウンデシル(直鎖及び分岐鎖を含む)ホスファイト、トリウンデシル(直鎖及び分岐鎖を含む)ホスファイト、トリトリデシル(直鎖及び分岐鎖を含む)ホスファイト、トリトリテシル(直鎖及び分岐鎖を含む)ホスファイト、トリペンタデシル(直鎖及び分岐鎖を含む)ホスファイト、トリペンタデシル(直鎖及び分岐鎖を含む)ホスファイト、トリへキサデシル(直鎖及び分岐鎖を含む)ホスファイト、トリオクタデシル(直鎖及び分岐鎖を含む)ホスファイト、トリオクタデシル(直鎖及び分岐鎖を含む)ホスファイト、トリオクタデシル(直鎖及び分岐鎖を含む)ホスファイト、トリカクロペンチルホスファイト、トリシクロペンチルホスファイト、トリシクロアルキル)ホスファイト、トリシクロペンチルホスファイト、トリシレジルホスファイト、トリキシレニルトや、トリフェニルホスファイト、トリクレジルホスファイト、トリキシレニル

WO 2004/018595

5



ホスファイト、クレジルジフェニルホスファイト、キシレニルジフェニルホスファイト、トリス(トリプロモフェニル)ホスファイト、トリス(ジプロモフェニル)ホスファイト、トリス(2、4ージーtープチルフェニル)ホスファイト、トリ(ノニルフェニル)ホスファイト等のトリアリールホスファイト、特にトリ(非置換又は置換フェニル)ホスファイト(該置換フェニル基は、C₁-C₁₀アルキル、ハロゲン原子(特に臭素原子)及び水酸基からなる群から選ばれる1~3個の置換基で置換されており、また、該3つのフェニル基の1又は2個が非置換で残りが置換されていてもよい)が例示される。

この中でも、特に、トリ(n-ブチル)ホスフェート、トリイソブチルホスフ ェート、トリ(sec‐ブチル)ホスフェート、トリ(n‐ヘプチル)ホスフェ ート、トリイソヘプチルホスフェート、トリ (n-オクチル) ホスフェート、ト リイソオクチルホスフェート、トリ (n-ノニル) ホスフェート、トリイソノニ ルホスフェート、トリ (n-デシル) ホスフェート、トリイソデシルホスフェー ト、トリ (n-ドデシル) ホスフェート、トリ (n-テトラデシル) ホスフェー ト、トリ (n-ヘキサデシル) ホスフェート、トリ (n-オクタデシル) ホスフ ェート等のトリアルキルホスフェート、特にトリ(直鎖状又は分岐鎖C4-C18ア ルキル)ホスフェート、トリシクロヘキシルホスフェート、トリシクロペンチル ホスフェート等のトリ(C。-C。シクロアルキル)ホスフェート、トリフェニルホ スフェート、トリクレジルホスフェート、トリキシレニルホスフェート、クレジ 20 ルジフェニルホスフェート、キシレニルジフェニルホスフェート、トリス(トリ ブロモフェニル) ホスフェート、トリス (ジブロモフェニル) ホスフェート、ト リス(2,4-ジーt-プチルフェニル)ホスフェート、トリ(ノニルフェニ ル) ホスフェート等のトリアリールホスフェート、特にトリ (非置換又は置換フ エニル)ホスフェート(該置換フェニル基は、Ci-Cioアルキル、ハロゲン原子(特 に臭素原子)及び水酸基からなる群から選ばれる1~3個の置換基で置換されて 25 おり、また、該3つのフェニル基の1又は2個が非置換で残りが置換されていて もよい)が好ましく、更には、トリ(n-オクチル)ホスフェート、トリフェニ ルホスフェート、トリクレジルホスフェートが最も好ましい。

リン酸エステルは1種単独で若しくは2種以上を組み合わせて用い、その添加

量は、通常、軸受用潤滑油 (即ち、(a)成分+(b)成分) 100重量部に対して、 $0.1\sim10$ 重量部であり、好ましくは $0.5\sim5$ 重量部である。

亜リン酸エステルは1種単独で若しくは2種以上を組み合わせて用い、その添加量は、通常、軸受用潤滑油 (即ち、(a)成分+(b)成分) 100重量部に対して、 $0.1\sim10$ 重量部であり、好ましくは $0.5\sim5$ 重量部である。

5 また、リン系化合物として、酸性リン酸エステル及び酸性亜リン酸エステル (アシッドホスフェート及びアシッドホスファイト) も使用が可能である。具体 的には、ジブチル(直鎖及び分岐鎖を含む)ホスフェート、ジヘプチル(直鎖及 び分岐鎖を含む)ホスフェート、ジオクチル(直鎖及び分岐鎖を含む)ホスフェ 10 ート、ジノニル(直鎖及び分岐鎖を含む)ホスフェート、ジデシル(直鎖及び分 岐鎖を含む)ホスフェート、ジウンデシル(直鎖及び分岐鎖を含む)ホスフェー ト、ジドデシル(直鎖及び分岐鎖を含む)ホスフェート、ジトリデシル(直鎖及 び分岐鎖を含む)ホスフェート、ジテトラデシル(直鎖及び分岐鎖を含む)ホス フェート、ジペンタデシル(直鎖及び分岐鎖を含む)ホスフェート、ジヘキサデ 15 シル(直鎖及び分岐鎖を含む)ホスフェート、ジヘプタデシル(直鎖及び分岐鎖 を含む)ホスフェート、ジオクタデシル(直鎖及び分岐鎖を含む)ホスフェート 等のジアルキルホスフェート、特にジ(直鎖状又は分岐鎖C4-C18アルキル)ホ スフェート、ジシクロヘキシルホスフェート、ジシクロペンチルホスフェート等 のジ (C₄-C₃シクロアルキル) ホスフェートや、ジフェニルホスフェート、ジク レジルホスフェート、ジキシレニルホスフェート、クレジルフェニルホスフェー ト、キシレニルフェニルホスフェート、ビス(トリプロモフェニル)ホスフェー ト、ビス(ジブロモフェニル)ホスフェート、ビス(2, 4 - ジー t - ブチルフ ェニル)ホスフェート、ジ(ノニルフェニル)ホスフェート等のジアリールホス フェート、特にジ(非置換又は置換フェニル)ホスフェート(該置換フェニル基 は、Cı-Cıoアルキル、ハロゲン原子(特に臭素原子)及び水酸基からなる群から選 ばれる1~3個の置換基で置換されており、また、該2つのフェニル基の一方が 非置換で他方が置換されていてもよい)、ジブチル(直鎖及び分岐鎖を含む)ホ スファイト、ジヘプチル(直鎖及び分岐鎖を含む)ホスファイト、ジオクチル (直鎖及び分岐鎖を含む) ホスファイト、ジノニル (直鎖及び分岐鎖を含む) ホ

スファイト、ジデシル(直鎖及び分岐鎖を含む)ホスファイト、ジウンデシル (直鎖及び分岐鎖を含む) ホスファイト、ジドデシル (直鎖及び分岐鎖を含む) ホスファイト、ジトリデシル(直鎖及び分岐鎖を含む)ホスファイト、ジテトラ デシル(直鎖及び分岐鎖を含む)ホスファイト、ジペンタデシル(直鎖及び分岐 鎖を含む)ホスファイト、ジヘキサデシル(直鎖及び分岐鎖を含む)ホスファイ ト、ジヘプタデシル(直鎖及び分岐鎖を含む)ホスファイト、ジオクタデシル (直鎖及び分岐鎖を含む) ホスファイト等のジアルキルホスファイト、特にジ (直鎖状又は分岐鎖C4-C18アルキル) ホスファイト、ジシクロヘキシルホスフ ァイト、ジシクロペンチルホスファイト等のジ(C₄−C₅シクロアルキル)ホスフ 10 ァイト、ジフェニルホスファイト、ジクレジルホスファイト、ジキシレニルホス ファイト、クレジルフェニルホスファイト、キシレニルフェニルホスファイト、 ビス(トリブロモフェニル)ホスファイト、ビス(ジブロモフェニル)ホスファ イト、ビス(2,4-ジーt-ブチルフェニル)ホスファイト、ジノニルフェニ ルホスファイト等のジアリールホスファイト、特にジ(非置換又は置換フェニ 15 ル)ホスファイト(該置換フェニル基は、C₁-C₁₀アルキル、ハロゲン原子(特に臭 素原子)及び水酸基からなる群から選ばれる1~3個の置換基で置換されており、 また、該2つのフェニル基の一方が非置換で他方が置換されていてもよい)等が 例示される。

この中でも、特に、ジ(n-ブチル)ホスフェート、ジイソブチルホスフェー20 ト、ジ(sec-ブチル)ホスフェート、ジシクロヘキシルホスフェート、ジ (n-ヘプチル)ホスフェート、ジイソヘプチルホスフェート、ジ(n-オクチル)ホスフェート、ジイソオクチルホスフェート、ジ(n-ノニル)ホスフェート、ジイソノニルホスフェート、ジ(n-デシル)ホスフェート、ジイソデシルホスフェート、ジ(n-ドデシル)ホスフェート、ジ(n-テトラデシル)ホスフェート、ジ(n-オクタデシル)ホスフェート、ジ(n-オクタデシル)ホスフェート、ジ(n-オクタデシル)ホスフェート、ジウレジルホスフェート、ジキシレニルホスフェート、ジフェニルホスフェート、キシレニルフェニルホスフェート、ドス(トリブロモフェニル)ホスフェート、ビス(ジブロモフェニル)ホスフェート、ビス(2,4-ジーt-ブチルフェニル)



ホスフェート、ジノニルフェニルホスフェート等のジアリールホスフェートが好ましく、更には、ジ(n-オクチル)ホスフェート、ジフェニルホスフェート、ジクレジルホスフェートが最も好ましい。

酸性リン酸エステルは、1種若しくは2種以上を組み合わせて用い、その添加 5 量は、通常、軸受用潤滑油(即ち、(a)成分+(b)成分)100重量部に対して、 0.01~3重量部であり、好ましくは0.05~1重量部である。

酸性亜リン酸エステルは、1 種若しくは2 種以上を組み合わせて用い、その添加量は、通常、軸受用潤滑油(即ち、(a) 成分+(b) 成分) 1 0 0 重量部に対して、に対して0. 0 $1\sim3$ 重量部であり、好ましくは0. 0 $5\sim1$ 重量部である。

10

<脂肪族直鎖状モノカルボン酸>

脂肪族直鎖状モノカルボン酸としては、炭素数12~22のものが例示され、好ましくは14~18のものである。具体的には、nードデカン酸、nートリデカン酸、nーテトラデカン酸、nーペンタデカン酸、nーヘキサデカン酸、nーイコサン酸、nーインタデカン酸、nーインサン酸、nーインサン酸、nードコサン酸、オレイン酸等が例示され、特に、nーテトラデカン酸、nーヘキサデカン酸、nーオクタデカン酸が好ましい。脂肪族直鎖状モノカルボン酸は1種若しくは2種以上を組み合わせて用いられ、その添加量は、通常、軸受用潤滑油(即ち、(a)成分+(b)成分) 100重量部に対して、0.01~5重量部であ20り、好ましくは0.05~2重量部である。

<リン系化合物と脂肪族直鎖状モノカルボン酸との併用>

本発明に係わるリン系化合物と脂肪族直鎖状モノカルボン酸は、それぞれの1 種若しくは2種以上を組み合わせて用いることが可能である。

25 両者の比率は、特に制限されず広い範囲から適宜選択できるが、一般にはリン系化合物(III)の脂肪族直鎖状モノカルボン酸(IV)に対する重量比が、III : IV $=1:0.005\sim0.2$ 、特に $1:0.01\sim0.1$ となるように併用するのが好ましい。

好ましい組み合わせとしては、トリ(n-オクチル)ホスフェート、トリフェ



ニルホスフェート、及びトリクレジルホスフェートからなる群から選ばれる1種若しくは2種以上と、nーテトラデカン酸、nーヘキサデカン酸、及びnーオクタデカン酸からなる群から選ばれる1種若しくは2種以上からなる組み合わせが例示される。

- 5 例えば、次の組み合わせが好ましい:
 - トリ(n-オクチル)ホスフェート+n-テトラデカン酸、
 - ・トリ(n-オクチル)ホスフェート+n-ヘキサデカン酸、
 - ・トリ(n-オクチル)ホスフェート+n-オクタデカン酸、
 - トリフェニルホスフェート+nーテトラデカン酸、
- 10 ・トリフェニルホスフェート+n-ヘキサデカン酸、
 - トリフェニルホスフェート+n-オクタデカン酸、
 - トリクレジルホスフェート+nーテトラデカン酸、
 - トリクレジルホスフェート+n-ヘキサデカン酸、
 - トリクレジルホスフェート+n-オクタデカン酸、
- 15 等が例示される。

WO 2004/018595

この中でも、耐熱性と潤滑性のバランスに優れる組み合わせとして、

- トリクレジルホスフェート+nーテトラデカン酸、
- トリクレジルホスフェート+n-ヘキサデカン酸、
- トリクレジルホスフェート+n-オクタデカン酸
- 20 等が推奨される。

リン系化合物と脂肪族直鎖状モノカルボン酸との組合せの添加量は、通常、軸受用潤滑油(即ち、(a)成分+(b)成分) 100重量部に対して0.11~15重量部であり、好ましくは0.55~7重量部である。

25 (d)成分:ベンゾトリアゾール系化合物及び没食子酸系化合物

本発明の軸受用潤滑油は、更に必要に応じ、ベンゾトリアゾール系化合物及び 没食子酸系化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種を用いることにより金 属適合性をより一層向上させることができる。

<ベンゾトリアゾール系化合物>

ベンゾトリアゾール系化合物としては、この分野で使用されている公知のものが特に制限されることなく使用できる。これらベンゾトリアゾール系化合物のうちでも、特に、分子内に硫黄を含有しない炭素数 $6\sim60$ のものであり、好ましくは $6\sim40$ のものが好ましい。

具体的には、ベンゾトリアゾール、5-メチル-1H-ベンゾトリアゾール、1 5 ジオクチルアミノメチルベンゾトリアゾール、1-ジオクチルアミノメチルー 5-メチルベンゾトリアゾール、2-(5'-メチル-2'-ヒドロキシエニ ル)ベンゾトリアゾール、 $2-[2'-ヒドロキシー3',5'-ビス(<math>\alpha$ 、 α -ジメチルベンジル)フェニル]-2H-ベンゾトリアゾール、2-(3',5 'ージーtープチルー2'ーヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2ー 10 (3'-t-ブチル-5'-メチル-2'-ヒドロキシフェニル)-5-クロロ ベンゾトリアゾール、2-(3',5'-ジ-t-ブチル-2'-ヒドロキシフ ェニル) -5-クロロベンゾトリアゾール、2-(3',5'-ジーt-アミル -2'-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(5'-t-ブチル-2'-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5 15 '-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-t ーオクチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-3'-(3", 4"-5", 6"テトラヒドロフタリドメチル)-5'-メチルフェニ ル] ベンゾトリアゾール等が例示される。この中でも、ベンゾトリアゾール、5 -メチル-1H-ベンゾトリアゾールが好ましい。 20

ベンゾトリアゾール系化合物は1 種若しくは2 種以上を組み合わせて用い、その添加量は、通常、 軸受用潤滑油 (即ち、(a)成分+(b)成分) 100 重量部に対して $0.01\sim0.4$ 重量部であり、好ましくは $0.01\sim0.2$ 重量部である。

25 〈没食子酸系化合物〉

没食子酸系化合物としては、炭素数7~30のものであり、好ましくは8~20である。具体的には、没食子酸、没食子酸メチル、没食子酸エチル、没食子酸プロピル(直鎖及び分岐鎖を含む)、没食子酸ブチル(直鎖及び分岐鎖を含む)、没食子酸ペンチル(直鎖及び分岐鎖を含む)、没食子酸ペキシル(直鎖及び分岐

鎖を含む)、没食子酸ヘプチル(直鎖及び分岐鎖を含む)、没食子酸オクチル(直鎖及び分岐鎖を含む)、没食子酸ノニル(直鎖及び分岐鎖を含む)、没食子酸デシル(直鎖及び分岐鎖を含む)、没食子酸ウンデシル(直鎖及び分岐鎖を含む)、没食子酸ドデシル(直鎖及び分岐鎖を含む)、没食子酸トリデシル(直鎖及び分岐鎖を含む)、没食子酸トリデシル(直鎖及び分岐鎖を含む)、没食子酸ペンタデシル(直鎖及び分岐鎖を含む)、没食子酸ペナタデシル(直鎖及び分岐鎖を含む)、没食子酸オクタデシル(直鎖及び分岐鎖を含む)、没食子酸イクタデシル(直鎖及び分岐鎖を含む)、没食子酸イクタデシル(直鎖及び分岐鎖を含む)、没食子酸イカシル(直鎖及び分岐鎖を含む)、没食子酸ドカシル(直鎖及び分岐鎖を含む)、没食子酸イカシル(直鎖及び分岐鎖を含む)、没食子酸ドカシル(直鎖及び分岐鎖を含む)、没食子酸ドカシル(直鎖及び分岐鎖を含む)、没食子酸ドカシル(直鎖及び分岐鎖を含む)、没食子酸ドカシル(直鎖及び分岐鎖を含む)、没食子酸ドカロペンチル等の没食子酸のCa-Caシクロアルキルエステルが例示される。この中でも、没食子酸(nープロピル)、没食子酸(nーオクチル)、没食子酸(nードデシル)等の没食子酸の直鎖又は分岐鎖のCa-Claアルキルエステルが好ましい。

15 没食子酸系化合物は1種若しくは2種以上を組み合わせて用い、その添加量は、 通常、軸受用潤滑油(即ち、(a)成分+(b)成分)100重量部に対して0.00 1~0.2重量部であり、好ましくは0.005~0.05重量部である。

<ベンゾトリアゾール系化合物及び没食子酸系化合物との併用>

20 本発明に係わるベンゾトリアゾール系化合物と没食子酸系化合物は、それぞれ の1種若しくは2種以上を組み合わせて用いることが可能である。

両者の比率は、特に制限されず広い範囲から適宜選択できるが、一般にはベンゾトリアゾール系化合物(V)の没食子酸系化合物(VI)に対する重量比が、V:V $I=1:0.05\sim0.5$ 、特に $1:0.1\sim0.3$ となるように併用するのが25 好ましい。

次の組み合わせが好ましい:

- ベンゾトリアゾール+没食子酸(n-プロピル)、
- ベンゾトリアゾール+没食子酸(n-オクチル)、
- ベンゾトリアゾール+没食子酸(nードデシル)、

- ・5-メチル-1 Hーベンゾトリアゾールベンゾトリアゾール+没食子酸(n-プロピル)、
- ・5-メチル-1H-ベンゾトリアゾール+没食子酸(n-オクチル)、
- ・5-メチル-1H-ベンゾトリアゾール+没食子酸(n-ドデシル)、
- 5 等が例示される。

その添加量は、通常、軸受用潤滑油(即ち、(a)成分+(b)成分) 100重量部に対して $0.011\sim0.6$ 重量部であり、好ましくは $0.015\sim0.25$ 重量部である。

10 併用できる基油

本発明の軸受用潤滑油は、その性能を低下させない範囲で他の潤滑油基油(以下「併用基油」という。)、即ち、鉱物油(石油の精製によって得られる炭化水素油)、ポリーαーオレフィン、ポリブテン、アルキルベンゼン、アルキルナフタレン、フィッシャー・トロプシュ法によって得られる合成炭化水素の異性化油 等の合成炭化水素油、動植物油、有機酸エステル、ポリアルキレングリコール、ポリビニルエーテル、ポリフェニルエーテル、及びアルキルフェニルエーテルよりなる群から選ばれる1種若しくは2種以上の化合物を適宜併用することができる。

鉱物油としては、溶剤精製鉱油、水素化精製鉱油、ワックス異性化油が挙げら 20 れるが、通常、100 Cにおける動粘度が $1.0\sim15\,\mathrm{mm}^2/\mathrm{s}$ 、好ましくは $2.0\sim10.0\,\mathrm{mm}^2/\mathrm{s}$ の範囲にあるものが用いられる。

ポリー α -オレフィンとしては、炭素数 $2\sim16$ の α -オレフィン(例えばエチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン等)の重合体又は共重合体であって100 における動粘度が $1.0\sim15$ mm 2 /s、粘度指数が100 以上のものが例示され、特に100 における動粘度が $1.5\sim10.0$ mm 2 /sで、粘度指数が120 以上のものが好ましい。

ポリブテンとしては、イソブチレンを重合したもの、イソブチレンをノルマル ブチレンと共重合したもの等があり、一般に100℃の動粘度が2.0~40m WO 2004/018595



m²/sの広範囲のものが挙げられる。

アルキルベンゼンとしては、炭素数 1~40の直鎖又は分岐のアルキル基で置換された、分子量が200~450であるモノアルキルベンゼン、ジアルキルベンゼン、トリアルキルベンゼン、テトラアルキルベンゼン等が例示される。

5 アルキルナフタレンとしては、炭素数 1 ~ 3 0 の直鎖又は分岐のアルキル基で 置換されたモノアルキルナフタレン、ジアルキルナフタレン等が例示される。

動植物油としては、牛脂、豚脂、パーム油、ヤシ油、ナタネ油、ヒマシ油、ヒマワリ油等が例示される。

本エステル以外の有機酸エステルとしては、脂肪酸モノエステル、脂肪族二塩 10 基酸ジエステル、ポリオールエステル及びその他のエステルが例示される。

脂肪酸モノエステルとしては、炭素数 $5 \sim 2$ 2 の脂肪族直鎖状又は分岐鎖状モノカルボン酸と炭素数 $3 \sim 2$ 2 の直鎖状又は分岐鎖状の飽和若しくは不飽和の脂肪族アルコールとのエステルが挙げられる。

脂肪族二塩基酸ジエステルとしては、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタ ル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、1,9-ノナメチレンジカルボン酸、1,10-デカメチレンジカルボン酸等脂肪族 二塩基酸と若しくはその無水物と炭素数3~22の直鎖状又は分岐鎖状の飽和若 しくは不飽和の脂肪族アルコールとのエステルが挙げられる。

ポリオールエステルとしては、ネオペンチルグリコール、トリメチロールプロ20 パン、ペンタエリスリトール、ジトリメチロールプロパン、ジペンタエリスリトール等のネオペンチルポリオールと炭素数3~22の直鎖状及び/又は分岐鎖状の飽和又は不飽和の脂肪酸とのエステルを使用することが可能である。

その他のエステルとしては、ダイマー酸、水添ダイマー酸等の重合脂肪酸と炭素数3~22の直鎖状若しくは分岐鎖状の飽和又は不飽和の脂肪族アルコールと 25 のエステルが挙げられる。

ポリアルキレングリコールとしては、アルコールと炭素数2~4の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキレンオキサイドの開環重合体が例示される。アルキレンオキサイドとしてはエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイドが挙げられ、これらの1種を用いた重合体、若しくは2種以上の混合物を用



いた共重合体が使用可能である。また、片端又は両端の水酸基部分がエーテル化若しくはエステル化した化合物も使用可能である。重合体の動粘度としては、5. $0\sim100\,0\,\mathrm{mm}^2/\mathrm{s}$ ($40\,\mathrm{C}$)、好ましくは5. $0\sim50\,0\,\mathrm{mm}^2/\mathrm{s}$ ($40\,\mathrm{C}$) である。

36

る ポリビニルエーテルとしては、ビニルエーテルモノマーの重合によって得られる化合物であり、モノマーとしてはメチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、n-プチルビニルエーテル、t e r t -プチルビニルエーテル、n-ペンチルビニルエーテル、n-ペンチルビニルエーテル、n-ペンチルビニルエーテル、n-ペンチルビニルエーテル、n-ペンチルビニルエーテル、n-ペンチルビニルエーテル、n-ペンチルビニルエーテル、n-ペンチルビニルエーテル、n-ペンチルビニルエーテル、n-ペンチルビニルエーテル、n-ペンチルビニルエーテル。n-00 の n-00 の

ポリフェニルエーテルとしては、2個以上の芳香環のメタ位をエーテル結合又はチオエーテル結合でつないだ構造を有する化合物が挙げられ、具体的には、ビ ス (m-フェノキシフェニル) エーテル、m-ビス (m-フェノキシフェノキシ) ベンゼン、及びそれらの酸素の1個若しくは2個以上を硫黄に置換したチオエーテル類 (通称C-エーテル) 等が例示される。

アルキルフェニルエーテルとしては、ポリフェニルエーテルを炭素数6~18 の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基で置換した化合物が挙げられ、特に1個 20 以上のアルキル基で置換したアルキルジフェニルエーテルが好ましい。

本発明の潤滑油にこれらの併用基油を用いる場合、併用基油は、本発明で使用する一般式(1)で表されるジエステルの一部を置き換えるものである。換言すると、本発明の潤滑油においては、基油としては一般式(1)で表されるジエステルのみを使用してもよいし、或いは、一般式(1)で表されるジエステルと併用基油との混合物を使用してもよい。後者の混合物において、併用基油の含有量としては、一般式(1)で表されるジエステルと併用基油の総量に対して、5~60重量%、好ましくは5~20重量%が推奨される。

併用基油の中でも、耐熱性及び潤滑性に優れる点で有機酸エステルが好ましく、 更には、耐熱性及び低温粘度のバランスに優れる点で、特に、脂肪酸モノエステ ル、脂肪族二塩基酸ジエステル及びポリオールエステルが好ましい。

特に好ましい脂肪酸モノエステルとしては、炭素数12~18の脂肪族直鎖状 モノカルボン酸と炭素数8~10の脂肪族飽和直鎖状一価アルコール又は炭素数 8~13の脂肪族飽和分岐鎖状一価アルコールとのエステルが例示される。具体 的には、nードデカン酸nーオクチル、nードデカン酸nーノニル、nードデカ ン酸nーデシル、nードデカン酸2-エチルヘキシル、nードデカン酸イソオク チル、n-ドデカン酸イソノニル、n-ドデカン酸3,5,5-トリメチルへキ シル、n-ドデカン酸イソデシル、n-ドデカン酸イソウンデシル、n-ドデカ ン酸イソドデシル、n-ドデカン酸イソトリデシル、n-テトラデカン酸n-ノ 10 ニル、n-テトラデカン酸n-デシル、n-テトラデカン酸2-エチルヘキシル、 n-テトラデカン酸イソオクチル、n-テトラデカン酸イソノニル、n-テトラ デカン酸3、5、5ートリメチルヘキシル、nーテトラデカン酸イソデシル、n ーテトラデカン酸イソウンデシル、n-テトラデカン酸イソドデシル、n-テト ラデカン酸イソトリデシル、n-ヘキサデカン酸n-ノニル、n-ヘキサデカン 15 酸n-デシル、n-ヘキサデカン酸2-エチルヘキシル、n-ヘキサデカン酸イ ソオクチル、n-ヘキサデカン酸イソノニル、n-ヘキサデカン酸3,5,5-トリメチルヘキシル、n-ヘキサデカン酸イソデシル、n-ヘキサデカン酸イソ ウンデシル、n-ヘキサデカン酸イソドデシル、n-ヘキサデカン酸イソトリデ シル、n-オクタデカン酸n-ノニル、n-オクタデカン酸n-デシル、n-オ 20 クタデカン酸2-エチルヘキシル、n-オクタデカン酸イソオクチル、n-オク タデカン酸イソノニル、n-オクタデカン酸3,5,5-トリメチルヘキシル、 n-オクタデカン酸イソデシル、n-オクタデカン酸イソウンデシル、n-オク タデカン酸イソドデシル、n-オクタデカン酸イソトリデシルが好ましい。

これらの中でも、混合油の低温流動性に優れ、かつ、低温粘度が低い点で、 n 5 ードデカン酸 2 ーエチルヘキシル、 n ードデカン酸イソオクチル、 n ードデカン酸イソノニル、 n ードデカン酸 3, 5, 5 ートリメチルヘキシル、 n ードデカン酸イソデシル、 n ーテトラデカン酸 2 ーエチルヘキシル、 n ーテトラデカン酸イソオクチル、 n ーテトラデカン酸イソノニル、 n ーテトラデカン酸 3, 5, 5 ートリメチルヘキシル、 n ーテトラデカン酸イソデシルが最も好ましい。

38

特に好ましい脂肪族二塩基酸ジエステルとしては、アジピン酸、アゼライン酸 又はセバシン酸と、炭素数8~10の脂肪族飽和直鎖状一価アルコール又は炭素 数8~13の脂肪族飽和分岐鎖状一価アルコールとのエステルが例示される。具 体的には、アジピン酸ジ(n-オクチル)、アジピン酸ジ(n-ノニル)、アジ ピン酸ジ (n ーデシル)、アジピン酸ジ(2 - エチルヘキシル)、アジピン酸ジ 5 イソオクチル、アジピン酸ジイソノニル、アジピン酸ジ(3,5,5-トリメチ ルヘキシル)、アジピン酸ジイソデシル、アジピン酸ジイソウンデシル、アジピ ン酸ジイソドデシル、アジピン酸ジイソトリデシル、アゼライン酸ジ(nーオク チル)、アゼライン酸ジ(n-ノニル)、アゼライン酸ジ(n-デシル)、アゼ ライン酸ジ(2-エチルヘキシル)、アゼライン酸ジイソオクチル、アゼライン 酸ジイソノニル、アゼライン酸ジ(3,5,5-トリメチルヘキシル)、アゼラ イン酸ジイソデシル、アゼライン酸ジイソウンデシル、アゼライン酸ジイソドデ シル、アゼライン酸ジイソトリデシル、セバシン酸ジ(n-オクチル)、セバシ ン酸ジ(n-ノニル)、セバシン酸ジ(n-デシル)、セバシン酸ジ(2-エチ 15 ルヘキシル)、セバシン酸ジイソオクチル、セバシン酸ジイソノニル、セバシン 酸ジ(3,5,5-トリメチルヘキシル)、セバシン酸ジイソデシル、セバシン 酸ジイソウンデシル、セバシン酸ジイソドデシル、セバシン酸ジイソトリデシル が好ましい。

これらの中でも、混合油の低温流動性に優れる点で、アジピン酸ジ(2-エチ20 ルヘキシル)、アジピン酸ジイソノニル、アジピン酸ジ(3,5,5-トリメチルヘキシル)、アジピン酸ジイソデシル、アジピン酸ジイソトリデシル、アゼライン酸ジイソノニル、アゼライン酸ジ(2-エチルヘキシル)、アゼライン酸ジイソノニル、アゼライン酸ジ(3,5,5-トリメチルヘキシル)、アゼライン酸ジイソデシル、アゼライン酸ジイソトリデシル、セバシン酸ジ(2-エチルヘキシル)、セバシン酸ジイソフェル、セバシン酸ジ(3,5,5-トリメチルヘキシル)、セバシン酸ジイソデシル、セバシン酸ジイソトリデシルが最も好ましい。

また、特に好ましいポリオールエステルとしては、ネオペンチルグリコール、 トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール又はジペンタエリスリトールと、 炭素数4~10の直鎖状及び/又は分岐鎖状の脂肪酸とのエステルが例示される。 5

具体的には、ネオペンチルグリコール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール及びジペンタエリスリトールから選ばれる1種若しくは2種以上の多価アルコールと、nープタン酸、nーペンタン酸、nーペキサン酸、nーヘプタン酸、nーオクタン酸、nーノナン酸、nーデカン酸、イソブタン酸、イソペンタン酸、イソペキサン酸、イソヘプタン酸、イソオクタン酸、2ーエチルヘキサン酸、イソノナン酸、3,5,5ートリメチルヘキサン酸、及びイソデカン酸から選ばれる1種若しくは2種以上の脂肪族モノカルボン酸から得られるエステルが好ましい。

これらの中でも、混合油の低温流動性に優れ、低温での動粘度が低い点で、ネ 10 オペンチルグリコールと炭素数4~10の直鎖状脂肪酸とのジエステルが最も好 ましい。

本発明に係る軸受用潤滑油に、併用基油として脂肪酸モノエステル、脂肪族二塩基酸エステル及びポリオールエステルからなる群から選ばれる少なくとも1種の併用基油を併用する場合、その含有量としては、一般式(1)で表されるジエステルと併用基油の総量に対して、通常10~60重量%、特に20~40重量%が好ましい。

他の添加剤

本発明に係る軸受用潤滑油には、その性能を向上させるために、既述のフェノ ロル系及びアミン系酸化防止剤以外の酸化防止剤、金属清浄剤、無灰分散剤、油性剤、摩耗防止剤、極圧剤、金属不活性剤、防錆剤、粘度指数向上剤、流動点降下剤、消泡剤等の添加剤の1種又は2種以上を適宜配合することも可能である。配合量は、所定の効果を奏する限り特に限定されるものではないが、その具体的な例を以下に示す。

25 フェノール系及びアミン系酸化防止剤以外の酸化防止剤としては、チオジプロピオン酸ジ(nードデシル)、チオジプロピオン酸ジ(nーオクタデシル)等のチオジプロピオン酸エステル、フェノチアジン等の硫黄系化合物等が使用可能である。これらの酸化防止剤は、使用する場合、通常、軸受用潤滑油(即ち、(a)成分+(b)成分)100重量部に対して0.01~5重量部、好ましくは0.05~



3重量部添加するのがよい。

金属清浄剤としては、Ca-石油スルフォネート、過塩基性Ca-石油スルフ オネート、Caーアルキルベンゼンスルフォネート、過塩基性Caーアルキルベ ンゼンスルフォネート、Ba-アルキルベンゼンスルフォネート、過塩基性Ba 5 ーアルキルベンゼンスルフォネート、Mg-アルキルベンゼンスルフォネート、 過塩基性Mg-アルキルベンゼンスルフォネート、Na-アルキルベンゼンスル フォネート、過塩基性Na-アルキルベンゼンスルフォネート、Ca-アルキル ナフタレンスルフォネート、過塩基性Ca-アルキルナフタレンスルフォネート 等の金属スルフォネート、Ca-フェネート、過塩基性Ca-フェネート、Ba 10 -フェネート、過塩基性Ba-フェネート等の金属フェネート、Ca-サリシレ ート、過塩基性Caーサリシレート等の金属サリシレート、Caーフォスフォネ ート、過塩基性Ca-フォスフォネート、Ba-フォスフォネート、過塩基性B a-フォスフォネート等の金属フォスフォネート、過塩基性 Ca-カルボキシレ ート等が使用可能である。これらの金属清浄剤は、使用する場合、通常、軸受用 15 潤滑油(即ち、(a)成分+(b)成分) 100重量部に対して1~10重量部、好ま しくは2~7重量部添加するのがよい。

油性剤としては、ダイマー酸、水添ダイマー酸等の重合脂肪酸、リシノレイン酸、12-ヒドロキシステアリン酸等のヒドロキシ脂肪酸、ラウリルアルコール、オレイルアルコール等の脂肪族飽和及び不飽和モノアルコール、ステアリルアミン、オレイルアミン等の脂肪族飽和及び不飽和モノアミン、ラウリン酸アミド、オレイン酸アミド等の脂肪族飽和及び不飽和モノカルボン酸アミド等が使用可能である。これらの油性剤は、使用する場合、通常、軸受用潤滑油(即ち、(a)成分+(b)成分)100重量部に対して0.01重量部~5重量部、好ましくは0.1重量部~3重量部添加するのがよい。

25 摩耗防止剤・極圧剤としては、ジブチルホスフェート、ジオクチルホスフェート、ジクレジルホスフェート等の酸性リン酸エステルのアミン塩、ジブチルホスファイト及びジイソプロピルホスファイト等の酸性亜リン酸エステルのアミン塩等のリン系、硫化油脂、硫化オレイン酸等の硫化脂肪酸、ジベンジルジスルフィド、硫化オレフィン、ジアルキルジスルフィド等の硫黄系、Znージアルキルジ

チオフォスフェート、Zn-ジアルキルジチオフォスフェート、Mo-ジアルキルジチオフォスフェート、Mo-ジアルキルジチオカルバメート等の有機金属系化合物等が使用可能である。これらの摩耗防止剤は、使用する場合、通常、軸受用潤滑油(即ち、(a)成分+(b)成分)100重量部に対して0.01~10重量部、好ましくは0.1~5重量部添加するのがよい。

金属不活性剤としては、チアジアゾール系の化合物等が使用可能であり、使用する場合、通常、軸受用潤滑油(即ち、(a)成分+(b)成分)100重量部に対して0.01~0.4重量部、好ましくは0.01~0.2重量部添加するのがよい。

10 防錆剤としては、ドデセニルコハク酸ハーフエステル、オクタデセニルコハク酸無水物、ドデセニルコハク酸アミド等のアルキル又はアルケニルコハク酸誘導体、ソルビタンモノオレエート、グリセリンモノオレエート、ペンタエリスリトールモノオレエート等の多価アルコール部分エステル、Caー石油スルフォネート、Caーアルキルベンゼンスルフォネート、Baーアルキルベンゼンスルフォネート、Mgーアルキルベンゼンスルフォネート、Naーアルキルベンゼンスルフォネート、Caーアルキルベンゼンスルフォネート、Caーアルキルナフタレンスルフォネート等の金属スルフォネート、ロジンアミン、Nーオレイルザルコシン等のアミン類等が使用可能である。これらの防錆剤は、使用する場合、通常、軸受用潤滑油(即ち、(a)成分+(b)成分)100重量部に対して0.01~5重20量部、好ましくは0.05~2重量部添加するのがよい。

粘度指数向上剤としては、ポリアルキルメタクリレート、ポリアルキルスチレン、ポリブテン、エチレンープロピレン共重合体、スチレンージエン共重合体、スチレンー無水マレイン酸エステル共重合体等のオレフィン共重合体が使用可能であり、これらの粘度指数向上剤は、使用する場合、通常、軸受用潤滑油(即ち、25 (a)成分+(b)成分)100重量部に対して0.1~15重量部、好ましくは0.5~7重量部添加するのがよい。

流動点降下剤としては、塩素化パラフィンとアルキルナフタレンの縮合物、塩素化パラフィンとフェノールの縮合物、既述の粘度指数向上剤であるポリアルキルメタクリレート、ポリアルキルスチレン、ポリブテン等が使用可能であり、こ

WO 2004/018595

れらの流動点降下剤は、使用する場合、通常、軸受用潤滑油(即ち、(a)成分+ (b) 成分) 100重量部に対して0.01~5重量部、好ましくは0.1~3重量 部添加するのがよい。

消泡剤としては、液状シリコーンが適しており、使用する場合、通常、軸受用 潤滑油 (即ち、(a)成分+(b)成分) 100重量部に対して0.0005~0.0 1 重量部添加するのがよい。

本発明に係る軸受用潤滑油は、従来公知の潤滑油と比べて耐熱性が同等又はそ れ以上であり、且つ、低温での動粘度が低く、低温流動性に優れる。

また、本発明の軸受用潤滑油は、各種の軸受装置に使用することが可能であり、 10 特に焼結含油軸受及び流体軸受への使用に好適である。更に、本発明の軸受用潤 滑油は、鉄系軸受、銅系軸受、鉛系軸受等の種々の材質の軸受に使用することが 可能である。例えば、ポータブルラジカセ、ポータブルCDプレーヤー、ポータ ブルMDプレーヤー等のキャプスタン軸受や自動車のラジエータのクーリングフ ァンモータなどのモーター軸受に適用することができる。

本発明の軸受用潤滑油は、40 \mathbb{C} における動粘度が $5\sim32$ mm $^2/s$ であるこ 15 とが好ましく、特に、40 Cにおける動粘度が $5\sim22$ mm $^2/s$ であることが好 ましい。更に、省電力性の点で40 Cにおける動粘度が $5\sim 10$ mm 2 s であり、 かつ、0℃における動粘度が15~40mm²/s、特に、15~35mm²/s であることが好ましい。なお、上記動粘度は、後記実施例の項に記載の方法によ

20 り測定した値である。

実施例

以下に実施例及び比較例を掲げて本発明を詳しく説明するが、本発明はこれら 25 の実施例に限定されるものではない。尚、各例において得られた潤滑油の特性は 以下の方法により測定し評価した。

全酸価

JIS-K-2501に準拠して測定した。

動粘度

JIS-K-228.3 に準拠して、0 \mathbb{C} 、40 \mathbb{C} 、100 \mathbb{C} における動粘度を測定した。

43

粘度指数

WO 2004/018595

JIS-K-2283に準拠して算出した。

5 低温流動性試験

JIS-K-2269に準拠して流動点を測定した。

耐熱性試験

実施例又は比較例の軸受用潤滑油を、内径53mm、高さ56mmの50m1ビーカーに約2gを秤量し、200m1ビーカーで蓋をした後、オープン中150℃ で7日間加熱した。加熱後の添加油の揮発量は下記の式に従い算出し、揮発量が少ないものほど耐熱性に優れる。

揮発量 (%) = [(W₀-W) /W₀] ×100

[式中、Woは試験前の重量を示し、Wは試験後の重量を示す。]

潤滑性試験 - 1

15 曽田式振り子試験機で25℃における摩擦係数を測定した。摩擦係数の値が小 さいほど潤滑性が良好である。

潤滑性試験-2

高速シェル四球試験機で荷重20kgにおける摩耗痕を測定した。摩耗痕径が 小さいほど潤滑性が良好である。

20 金属適合性試験

実施例又は比較例の軸受用潤滑油を、内径53mm、高さ56mmの50m1ビーカーに約30gを秤量し、金属片(鉄、銅、鉛)を入れ200m1ビーカーで蓋をした後、オーブン中150℃で7日間加熱した。試験後、濾過処理した潤滑油の全酸価を測定し、全酸価の上昇が少ないものほど金属との適合性が良好である。

25 また、試験片は下記のものを使用した。

鉄: 針金(長さ40mm、径1.6mm)、表面を研磨紙(600番)で磨 いた後に使用した。

銅: 針金(長さ40mm、径1.6mm)、表面を研磨紙(600番)で磨 いた後に使用した。



鉛: 塊状鉛(約1g、ナカライテスク社製)

製造例1

撹拌器、温度計、冷却管付き水分分留受器を備えた1リットルの四ツロフラス コにn-オクタン酸(新日本理化社製、製品名「カプリル酸」)445.0g (3.09モル)、3-メチル-1,5-ペンタンジオール(クラレ社製、製品名「MPD」)177g(1.5モル)、キシレン(酸及びアルコールの総量に対し5重量%)及び触媒として酸化スズ(酸及びアルコールの総量に対し0.2 重量%)を仕込み、減圧にて220℃まで昇温した。理論的に生成してくる水の10量(54g)を目処にして生成した水を水分分留受器で除去しながらエステル化反応を約4時間行った。

反応終了後、過剰の酸を蒸留で除去した。その後、反応終了後の全酸価に対して過剰の苛性ソーダ水溶液で中和して、水洗水が中性になるまで水洗した。次いで活性炭処理を行い、濾過をして3-メチル-1,5-ペンタンジオールジ(n -オクタノエート)を505g得た。

得られたエステルの全酸価は 0.01 (mg KOH/g) であり、また、FT - IR分析の結果、カルボキシル基の吸収が消失し、エステル基の吸収が観測されることからジエステルであることを確認した。

製造例2

20 n-オクタン酸の代わりに<math>n-ヘプタン酸(和光純薬工業社製、試薬、「n-ヘプタン酸」)401.7g(3.09モル)を使用した以外は、製造例1と同様の方法により、3-メチル-1,5-ペンタンジオールジ(n-ヘプタノエート)496gを得た。

得られたエステルの全酸価は0.01 (mgKOH/g)であり、また、FT 25 - IR分析の結果、カルボキシル基の吸収が消失し、エステル基の吸収が観測されることからジエステルであることを確認した。

製造例3

n-オクタン酸の代わりに<math>n-ヘプタン酸 80. 3g (0.618モル) 及び n-オクタン酸 356. 0g (2.472モル) (n-ヘプタン酸:n-オクタ

45

ン酸=20:80 (モル比)〕を使用した以外は、製造例1と同様の方法により、3-メチル-1, 5-ペンタンジオールと<math>n-ヘプタン酸及びn-オクタン酸とを反応させてエステル混合物503gを得た。

得られたエステルは、混基ジエステル、即ち、3-メチル-1,5-ペンタンジオール (n-ヘプタノエート) (n-オクタノエート)を含有し、更に、3-メチル-1,5-ペンタンジオールジ (n-ヘプタノエート)、3-メチル-1,5-ペンタンジオールジ (n-オクタノエート)等を含有するエステル混合物であった。

得られたエステル混合物の全酸価は 0.01 (mgKOH/g) であり、また、10 FT-IR分析の結果、カルボキシル基の吸収が消失し、エステル基の吸収が観測されることからジエステルであることを確認した。

製造例4

得られたエステル混合物の全酸価は 0.01 (mgKOH/g) であり、また、FT-IR分析の結果、カルボキシル基の吸収が消失し、エステル基の吸収が観 20 測されることからジエステルであることを確認した。

製造例5

得られたエステル混合物の全酸価は0.01 (mgKOH/g)であり、また、FT-IR分析の結果、カルボキシル基の吸収が消失し、エステル基の吸収が観

測されることからジエステルであることを確認した。

製造例6

WO 2004/018595

n-オクタン酸の代わりに<math>n-ペンタン酸(ナカライテスク社製、試薬「n- 吉草酸」) 189.1g(1.854モル)及びn-ヘプタン酸 160.7g

5 (1.236モル) [n-ペンタン酸:n-ヘプタン酸=60:40(モル比)] を使用した以外は、製造例1と同様の方法により、3-メチル-1,5-ペンタンジオールとn-ペンタン酸及びn-ヘプタン酸とを反応させてエステル混合物471gを得た。

得られたエステル混合物の全酸価は 0.01 (mgKOH/g)であり、また、
10 FT-IR分析の結果、カルボキシル基の吸収が消失し、エステル基の吸収が観
測されることからジエステルであることを確認した。

製造例7

n-オクタン酸の代わりにn-ノナン酸(和光純薬工業社製、試薬、「ペラルゴン酸」)488.2g(3.09モル)を使用した以外は、製造例1と同様の方15 法により、3-メチル-1,5-ペンタンジオールジ(n-ノナノエート)555gを得た。得られたエステルの全酸価は0.01mgKOH/gであり、また、FT-IR分析の結果、カルボキシル基の吸収が消失し、エステル基の吸収が観測されることからジエステルであることを確認した。

製造例8

- 20 n-オクタン酸の代わりに<math>n-オクタン酸222.5g(1.545モル)及びn-ノナン酸244.1g(1.545モル)(n-オクタン酸:n-ノナン酸=50:50)を使用した以外は、製造例1と同様の方法により、3-メチルー1, 5-ペンタンジオールと<math>n-オクタン酸及びn-ノナン酸とを反応させてエステル混合物473gを得た。
- 25 得られたエステル混合物の全酸価は 0.01 mgKOH/gであり、また、F T I R 分析の結果、カルボキシル基の吸収が消失し、エステル基の吸収が観測されることからジエステルであることを確認した。

製造例9

n-オクタン酸の代わりにn-オクタン酸267g(1.854モル)及びn

ーデカン酸 2 1 2 . 6 g (1 . 2 3 6 モル) (n - オクタン酸 : n - デカン酸 = 6 0 : 4 0) を使用した以外は、製造例 1 と同様の方法により、 3 - メチルー 1 , 5 - ペンタンジオールとn - オクタン酸及びn - デカン酸とを反応させてエステル混合物 5 3 8 g を得た。

47

5 得られたエステル混合物の全酸価は 0.01 mgKOH/gであり、また、FT-IR分析の結果、カルボキシル基の吸収が消失し、エステル基の吸収が観測されることからジエステルであることを確認した。

実施例1~25

- 10 製造例1~9で得られた各エステルに対し、表1~3に記載した配合割合(重量部)で各実施例の軸受用潤滑油を調製した。得られた各軸受用潤滑油の動粘度、粘度指数、全酸価、低温流動性、耐熱性、潤滑性、及び金属適合性を測定した。その結果を表1~3に示した。尚、使用した添加剤及びその略称を下記に示した。フェノール系酸化防止剤(1)
- 15 A: 4, 4'-メチレンビス-2, 6-ジ-t-ブチルフェノール(試薬、東京化成工業社製)

B: 2, 6-ジ-t-ブチル-p-クレゾール(試薬、東京化成工業社製) アミン系酸化防止剤 (2)

C:p,p'ージオクチルジフェニルアミン (Vanderbilt社製、製品名「VA 20 NLUBE 81」)

D:ジ(ノニルフェニル) アミン (Vanderbilt社製、製品名「VANLUBE DN D」)

E:アルキル化ジフェニルアミン (Vanderbilt社製、製品名「VANLUBE NA」; ジ (2、4-ジアルキルフェニル) アミン)

25 F: N-フェニル-1-ナフチルアミン(試薬、和光純薬工業社製) 脂肪族直鎖状飽和モノカルボン酸(3)

G:n-テトラデカン酸(新日本理化社製、製品名「ミリスチン酸」)

H:n-ヘキサデカン酸(新日本理化社製、製品名「パルミチン酸P」)

I: n-オクタデカン酸(新日本理化社製、製品名「雪印ステアリン酸200



01)

WO 2004/018595

リン系化合物 (4)

J:トリクレジルホスフェート(新日本理化社製、製品名「サンソサイザーTCP」)

5 K:トリフェニルホスフェート(試薬、和光純薬工業社製)

L:トリオクチルホスフェート(試薬、和光純薬工業社製)

ベンゾトリアゾール系化合物(5)

M:ベンゾトリアゾール(城北化学工業社製、製品名「BT-120」)

没食子酸系化合物(6)

10 N:没食子酸プロピル(試薬、和光純薬工業社製)

〇:没食子酸ラウリル(試薬、和光純薬工業社製)

比較例1~2

製造例1及び3で得られた各工ステルの動粘度、粘度指数、全酸価、低温流動性、耐熱性、潤滑性、及び金属適合性を測定した。その結果を表3に示した。

15

20



L	‡	电	笛 H	X	()h	<u>, </u>	[3	<u> </u>		(3			<u> </u>			3		33	3	9			世	共	及	ä	軐	架	<u> </u>	
			数记的					В	S			נדי	ტ	H			М		M	Z	0	動粘度(mm ² /s) 0°C	7,07	1000	粘度指数	☆駿佰 (mgKOH/g)	1	耐熱性試験(揮発量%)	摩擦係数	摩耗痕 (mm)	金属適合性試験
4444	米曆約1	99.50					0.50															28.8	7.33	2.41	165	0.01	-45	6.1	0.20	0.42	1.16
0	来略约 2	28.00					0.50			0.50												29.0	7.40	2.42	166	0.01	-45	5.8	0.19	0.42	0.85
0 154	米馬約3	26.95					0.50			0.50				0.051		2.04						31.0	7.61	2.43	156	0.12	4	5.3	0.12	0.35	0.18
1	米配约4	80.08					0.50			0.50				0.051		2.04			0.051		0.01	30.7	7.61	2.44	160	0.38	-40	5.3	0.12	0.35	-0.12
T 154 -44-44-	来版例 5	08 90	200				0.50		0.50					0.051		2.04			0.051		0.01	23.1	6.22	2.12	161	0.39	-57.5	11.1	0.12	0.39	-0.09
₹	美雕伽 0	05.01	200				0.50				0.50				0.031	2.06		1.03	0.051		0.01	23.3	6.23	2.12	160	0.33	-57.5	11.5	01.0	66.0	-0.11
444	米閣念(08 90	8				0.50			0.50				0.02	0.05		2.04		0.051	0.01		23.1	6.23	2.13	164	0.39	-57.5	11.8	0.10	0.42	-0.13
	米周70	08 80	3				0.50			0.50				0.05					0.02		0.01	22.7	6.12	2.10	163	0.35	-57.5	11.1	0.12	0.47	-0.12
de the field	米脆がら		99.50				0.50															27.3	7.08	2.34	166	0.01	-50	5.9	0.20	0.44	1.29
生 校 例 40 生 校 例 44 宝 栋 例 42	光腦 10		99.45					0.50						0.05								27.3	7.08	2.34	168	0.12	-47.5	32.8	0.13	0.44	3.85
生校周44	米尼四十		99.00				0.50		0.50													28.0	7.16	2.35	163	0.01	-20	6.1	0.20	0.44	0.81
4、阿姆哥	大腿7.11		96.95				0.50		0.50					0.051		2.04						29.1	7.31	2.37	159	0.11	-47.5	6.1	0.12	0.36	0.12

表1



						1					. 124 - 174	00 101 47
		美雕例 13	美施例 14	美飑例 14 美施例 15 美施例	美施例 16	16 美雕例 17	美 施例 18	美飑例 19	美雕例 20	17] 美施例 18 美施例 19 美施例 20 ج施例 21 美施例 22 美施例 23	表應例 22	来施约 23
Ħ										•		
典思	製造例											
H		96.90	96.94	96.89	98.89	96.90	68.96					
ステ								68'96				
<u>~</u>	製造例5								97.39			
										97.42		
	製造例7										96.73	
	製造例8											96.89
F	A	0.50	02'0	09'0	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50		0.70	0.50
<u>:</u>	В											
	O O	0.50	0.50	0:20	0.50	0.50		0.50	1.0	0.50		0.50
<u> </u>	Q										0.50	-
<u>J</u>	ĿÌ						0.25					
	দ						0.25					
	ڻ							0.02			0.031	0.02
<u>ල</u>	H	0.051	0.051	0.051	0.05	0.05	0.051	0.031	0.051			0.031
	I					0.05				0.05		
<u> </u>	J.	2.04	2.04	2.04					1.01	2.04	2.04	1.02
<u>4</u>	K					2.04		1.02				
	ı						2.04	1.02				1.02
(2)	M	0.051		0.051	0.05	0.051	0.051	0.051	0.051	0.051	0.031	0.051
(8)	Z						0.01		0.01	0.01		0.01
2	0		0.01	0.01	0.01	0.01		0.01			0.01	
世:	動粘度 0°C (mm²/s) 40°C 100°C	29.0 7.30 2.37	29.0 7.30 2.37	29.1 7.36 2.37	27.8 7.18 2.37	29.1 7.31 2.37	29.0 7.32 2.38	26.9 6.93 2.29	30.7 7.61 2.44	17.3 4.99 1.80	37.0 9.04 2.79	33.4 8.31 2.61
¥	粘度指数	158	158	155	167	159	159	161	159	l	. 169	163
及	_	0.33	0.15	0.38	0.39	0.34	0.42	0.36	0.40	0.40	0.30	0.38
7.	~	-20	-47.5	-47.5	-20	-45	-47.5	09->	-52.5	09->	-35	-47.5
ذ		5.9	5.3	5.8	5.4	5.6	6.3	8.4	4.8	34.8	2.7	4.2
世		0.13	0.12	0.11	0.11	0.11	0.12	0.13	0.12	0.13	0.13	0.12
		0.36	0.36	0.35	0.43	0.37	0.37	0.38	0.36	0.46	0.35	0.34
ñ	金属適合性試験	-0.22	0.25	-0.16	-0.10	-0.15	-0.09	-0.13	90.0	-0.08	-0.10	-0.02

表



表3

		実施例 24	実施例 25	比較例1	比較例2
	製造例1	96.39		100.00	
基	製造例 2				
油	製造例3				100.00
エ	製造例4				
ス	製造例 5				
テ	製造例 6				
ル	製造例7				
	製造例8				
	製造例 9		96.89		
(1)	A	1.00	0.50		
('')	В				
	С	0.50	0.50		
(2)	D	ļ			
(-)	<u>E</u>				
	F		ļ		
(2)	G	0.051	0.051		
(3)	H	0.031	0.031		
	1 J	2.04	1.02		
(4)	K	2.01	1.02		
``'	L				
(5)	M	0.051	0.051		
	N				
(6)	Ó	0.01	0.01		
	動粘度(mm²/s) 0℃	31.2	35.3	28.2	27.0
Lut.	40℃	7.69	8.31	7.31	7.05
性	100℃	2.46	2.73	2.41	2.34
状	 粘度指数	160	170	171	168
及	全酸価 (mgKOH/g)	0.35	0.32	0.01	0.01
び	流動点 (℃)	-40	-40	-45	-52.5
性	耐熱性試験(揮発量%)	4.1	3.5	58.2	60.6
能	摩擦係数	0.11	0.11	0.22	0.22
"	摩擦痕(mm)	0.34	0.32	0.45	0.46
	金属適合性試験	-0.03	-0.11	64.72	58.37

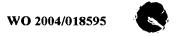




表1~3から明らかなように、本発明の(a)成分及び(b)成分からなる実施例1、2、9及び11の軸受用潤滑油は、0℃及び40℃において低粘度であり、粘度指数が高いため、広い温度範囲で低粘度特性を有する。また、低い流動点を有し低温流動性にも優れ、耐熱性、潤滑性、金属適合性においても優れている。

更に、各種添加剤、特に、(c)リン系化合物及び脂肪族直鎖状飽和モノカルボン酸からなる群から選ばれる少なくとも1種、及び必要に応じて(d)ベンゾトリアゾール系化合物及び没食子酸系化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種を組み合わて得られる本発明の軸受用潤滑油は、上記特性に加え、耐熱性、潤滑性、10 及び金属適合性等の性能が一段と向上する。

これに対して、表3の比較例1及び2のように、本工ステルのみを含有し、(b)成分、即ち、フェノール系酸化防止剤及びアミン系酸化防止剤からなる群から選ばれる少なくとも1種を含有しない潤滑油は、耐熱性及び金属適合性の点で劣っている。

15

5

産業上の利用可能性

本発明の軸受用潤滑油は、耐熱性に優れ、かつ、広範囲の温度において低粘度であるため省エネルギー、省燃費性に優れた潤滑油となる。更に、各種添加剤を20 組み合わせて得られる軸受用潤滑油は、上記特性に加え、潤滑性、低温流動性、及び金属適合性にも優れたものとなる。



請 求 の 範 囲

1 (a)一般式(1)

 $R^{1}-CO-A-OC-R^{2}$

[式中、R¹及びR²は、同一又は異なって、炭素数3~17の直鎖状アルキル基 を表す。Aは、炭素数2~10の直鎖アルキレン基を示すか、或いは、Aは、主 鎖である直鎖アルキレン基とこれに結合した1個若しくは2個以上のアルキル基 (分枝)とからなり、該直鎖アルキレン基と該1個若しくは2個以上のアルキル 基との合計炭素数が2~10である分岐鎖アルキレン基を示す。但し、Aが分岐 鎖アルキレン基であって、2個以上のアルキル基を有する場合、2個以上のアル キル基は同一の炭素原子に結合していないものとする。]

で表されるジエステル、又は該ジエステルと併用基油との混合物、及び

- (b)フェノール系酸化防止剤及びアミン系酸化防止剤からなる群から選ばれる少なくとも1種を含有する軸受用潤滑油。
- 20 項2. Aが、モノ若しくはポリアルキル置換直鎖アルキレン基であって、該アルキル基と該直鎖アルキレン基との合計炭素数が3~10であるものである請求項1に記載の軸受用潤滑油。
- 3 Aが、モノアルキル置換直鎖アルキレン基であって、該アルキル基と該直 25 鎖アルキレン基との合計炭素数が3~10であるものである請求項1に記載の軸 受用潤滑油。
 - 4 Aが、モノアルキル置換直鎖アルキレン基であって、該アルキル基と該直鎖アルキレン基との合計炭素数が4~6であるものである請求項1に記載の軸受



用潤滑油。

5 Aが、3-メチル-1,5-ペンタンジオール残基(即ち、-CH₂CH₂-CH(CH₃)-CH₂CH₂-) である請求項1に記載の軸受用潤滑油。

5

- 6 R¹及びR²が、同一又は異なって、炭素数3~11の直鎖状アルキル基を表す請求項1に記載の軸受用潤滑油。
- 7 一般式(1)で表されるジエステルが、2ーメチルー1,3ープロパンジ 10 オール、1,3ープタンジオール、2ーメチルー1,4ープタンジオール、1,4ーペンタンジオール、2ーメチルー1,5ーペンタンジオール、3ーメチルー1,5ーペンタンジオール及び1,5ーヘキサンジオールからなる群から選ばれる1種と炭素数7~10の脂肪族飽和直鎖状モノカルボン酸から選ばれる1種とのジエステルである請求項1に記載の軸受用潤滑油。

15

8 一般式 (1) で表されるジエステルが、3-メチルー1, 5-ペンタンジオールと、n-ヘプタン酸、n-オクタン酸、n-ノナン酸及びn-デカン酸からなる群から選ばれる少なくとも1種から得られるジエステルである請求項1に記載の軸受用潤滑油。

20

9 一般式(1)で表されるジエステルが、3-メチルー1, 5-ペンタンジオールジ (n-オクタノエート)及び3-メチルー1, 5-ペンタンジオールジ (n-ノナノエート)からなる群から選ばれる少なくとも1種である請求項1に記載の軸受用潤滑油。

25

10 一般式(1)で表されるジエステルが、炭素数 $7 \sim 10$ の脂肪族飽和直鎖状モノカルボン酸から選ばれる 2 種の脂肪酸と、 2-メチル-1, 3-プロパンジオール、 1, 3-プタンジオール、 2-メチル-1, 4-プタンジオール、 1, 4-ペンタンジオール、 2-メチル-1, 5-ペンタンジオール、 3-メチ

N-1, 5-ペンタンジオール及び1, 5-ヘキサンジオールからなる群から選ばれる1種の二価アルコールとから得られるジエステルである請求項1に記載の軸受用潤滑油。

- 5 11 一般式(1)で表されるジエステルが、3-メチル-1,5-ペンタンジオールと炭素数7~10の脂肪族飽和直鎖状モノカルボン酸から選ばれる2種の脂肪酸とから得られるジエステルである請求項1に記載の軸受用潤滑油。
- 12 一般式(1)で表されるジエステルが、3ーメチルー1,5ーペンタンジオールとnーヘプタン酸及びnーオクタン酸とから得られるジエステル、3ーメチルー1,5ーペンタンジオールとnーヘプタン酸及びnーノナン酸とから得られるジエステル、3ーメチルー1,5ーペンタンジオールとnーヘプタン酸及びnーデカン酸とから得られるジエステル、3ーメチルー1,5ーペンタンジオールとnーオクタン酸及びnーノナン酸とから得られるジエステル、3ーメチル15ー1,5ーペンタンジオールとnーオクタン酸及びnーデカン酸とから得られるジエステル、3ーメチルー1,5ーペンタンジオールとnーノナン酸及びnーデカン酸とから得られるジエステル、3ーメチルー1,5ーペンタンジオールとnーノナン酸及びnーデカン酸とから得られるジエステルである請求項1に記載の軸受用潤滑油。
- 13 フェノール系酸化防止剤が、分子内に硫黄を含有しない炭素数 6 ~ 10 20 0 のものであり、アミン系酸化防止剤が、分子内に硫黄を含有しない炭素数 6 ~ 6 0 のものである請求項 1 に記載の軸受用潤滑油。
- 14 フェノール系酸化防止剤が、2,6-ジー t ーブチルフェノール、2,6-ジー t ーブチルーpークレゾール、4,4'ーメチレンビス(2,6-ジー25 t ーブチルフェノール)、4,4'ーブチリデンビス(3ーメチルー6ー t ーブチルフェノール)、2,2'ーメチレンビス(4ーエチルー6ー t ーブチルフェノール)、2,2'ーメチレンビス(4ーメチルー6ー t ーブチルフェノール)、4,4'ーイソプロピリデンビスフェノール、2,4ージメチルー6ー t ーブチルフェノール、テトラキス[メチレンー3ー(3,5-ジーtーブチルー4ーヒ

ドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、1,1,3ートリス(2-メチル -4-ヒドロキシ-5-t-ブチルフェニル) ブタン、1,3,5-トリメチル ンゼン、2, 2' -ジヒドロキシ-3, 3' -ジ $(\alpha -$ メチルシクロヘキシル) -5.5'-ジメチルージフェニルメタン、2,2'-イソプチリデンビス(4, 6 - ジメチルフェノール)、2,6 - ビス(2'-ヒドロキシ-3'-t-ブチルー5'ーメチルベンジル)ー4ーメチルフェノール、1、1'ービス(4ーヒ ドロキシフェニル)シクロヘキサン、2,5-ジーt-アミルヒドロキノン、2, 5-ジーtーブチルヒドロキノン、1,4-ジヒドロキシアントラキノン、3t ープチルー4ーヒドロキシアニソール、2 - t - プチルー4 - ヒドロキシアニ ソール、2,4ージベンゾイルレゾルシノール、4-t-ブチルカテコール、2, 6-ジーt-ブチルー4-エチルフェノール、2-ヒドロキシー4-メトキシベ ンゾフェノン、2、4ージヒドロキシベンゾフェノン、2、2'ージヒドロキシ -4-メトキシベンゾフェノン、2,4,5-トリヒドロキシベンゾフェノン、 α - トコフェロール、ビス [2-(2-t)ロキシー 5-xチルー 3-t-yチ ルベンジル) -4-メチル-6-t-ブチルフェニル] テレフタレート、トリエ チレングリコールービス [3-(3-t-ブチルー5-メチルー4-ヒドロキシ フェニルプロピオネート]、1,6-ヘキサンジオールービス[3-(3,5-ジーtーブチルー4ーヒドロキシフェニル)プロピオネート]からなる群から選 20 ばれる少なくとも1種であり、

アミン系酸化防止剤が、ジフェニルアミン、モノ(C4-C9アルキル)置換されたジフェニルアミン、p,p'-ジ(C4-C9アルキルフェニル)アミン、ジ (モノC4-C9アルキルフェニル) アミンであって、一方のベンゼン環上のアルキル基が他方のベンゼン環上のアルキル基と異なるもの、ジ(ジーC4-C9アル25 キルフェニル)アミンであって、二つのベンゼン環上の4つのアルキル基のうちの少なくとも1つが残りのアルキル基と異なるもの、N-フェニル-1-ナフチルアミン、N-フェニル-2-ナフチルアミン、4-オクチルフェニル-1-ナフチルアミン、4-オクチルフェニル-1-ナフチルアミン、4-オクチルフェニルー2ーナフチルアミン、p-フェニレンジアミン、N-フェニル-N'-イソプロピル-p-フェニレンジアミン、及びN

WO 2004/018595

-フェニル-N'-(1,3-ジメチルプチル)-p-フェニレンジアミンからなる群から選ばれる少なくとも1種である請求項<math>13に記載の軸受用潤滑油。

- 15 (b)成分が、2,6-ジーtーブチルーpークレゾール、4,4'ーメチレンビス(2,6-ジーtーブチルフェノール)及び2,6-ジーtーブチルー4ーエチルフェノールからなる群から選ばれる少なくとも1種と、p,p'ージオクチル(直鎖及び分岐鎖を含む)ジフェニルアミン、p,p'ージノニル(直鎖及び分岐鎖を含む)ジフェニルアミン、及びNーフェニルー1ーナフチルアミンからなる群から選ばれる少なくとも1種とからなる組み合わせである請求項103に記載の軸受用潤滑油。
 - 16 更に、(c)リン系化合物及び脂肪族直鎖状モノカルボン酸からなる群から 選ばれる少なくとも1種を含有する請求項1に記載の軸受用潤滑油。
- 17 リン系化合物が、リン酸トリエステル、亜リン酸トリエステル、酸性リン酸エステル及び酸性亜リン酸エステルからなる群から選ばれる少なくとも1種であって、その分子内に硫黄を含有しない炭素数12~70のものであり、脂肪族直鎖状モノカルボン酸が炭素数12~22のものである請求項16に記載の軸受用潤滑油。

20

- 18 リン系化合物が、
- c1) トリ(直鎖状又は分岐鎖C4-C18アルキル)ホスフェート、
- c2) トリ (C4-C8シクロアルキル) ホスフェート、
- c3) トリ(非置換又は置換フェニル)ホスフェート(該置換フェニル基は、
- 25 C₁-C₁₀アルキル、ハロゲン原子(特に臭素原子)及び水酸基からなる群から選ばれる1~3個の置換基で置換されており、また、該3つのフェニル基の1又は2個が非置換で残りが置換されていてもよい)、
 - c4) トリ(直鎖状又は分岐鎖C4-C18アルキル) ホスファイト、
 - c5) トリ (C₄-C₃シクロアルキル) ホスファイト、



- c6) トリ(非置換又は置換フェニル)ホスファイト(該置換フェニル基は、 C_1-C_{10} アルキル、ハロゲン原子(特に臭素原子)及び水酸基からなる群から選ばれる $1\sim3$ 個の置換基で置換されており、また、該 3 つのフェニル基の 1 又は 2 個が非置換で残りが置換されていてもよい)、
- 5 c7) ジ(直鎖状又は分岐鎖C4-C18アルキル)ホスフェート、
 - c8) ジ(C₄-C₃シクロアルキル)ホスフェート、
- c9) ジ(非置換又は置換フェニル)ホスフェート(該置換フェニル基は、C₁-C₁₀アルキル、ハロゲン原子(特に臭素原子)及び水酸基からなる群から選ばれる1~3個の置換基で置換されており、また、該2つのフェニル基の一方が非置換10で他方が置換されていてもよい)、
 - c10) ジ(直鎖状又は分岐鎖C4-C18アルキル) ホスファイト、
 - c11) ジ (C₄-C₂シクロアルキル) ホスファイト、及び
- c12) ジ(非置換又は置換フェニル)ホスファイト(該置換フェニル基は、 C_1 $-C_{10}$ アルキル、ハロゲン原子(特に臭素原子)及び水酸基からなる群から選ばれる 1~3個の置換基で置換されており、また、該2つのフェニル基の一方が非置換で他方が置換されていてもよい)

からなる群から選ばれる少なくとも1種であり、

脂肪族直鎖状モノカルボン酸が、炭素数14~18のものである請求項16に 記載の軸受用潤滑油。

20

- 19 リン系化合物及び脂肪族直鎖状モノカルボン酸からなる群から選ばれる 少なくとも1種が、トリ(nーオクチル)ホスフェート、トリフェニルホスフェ ート、及びトリクレジルホスフェートからなる群から選ばれる少なくとも1種と、 nーテトラデカン酸、nーヘキサデカン酸、及びnーオクタデカン酸からなる群 から選ばれる少なくとも1種との組み合わせである請求項16に記載の軸受用潤 滑油。
 - 20 更に、(d)ベンゾトリアゾール系化合物及び没食子酸系化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種を含有する請求項16に記載の軸受用潤滑油。



21 ベンゾトリアゾール系化合物が、分子内に硫黄を含有しない炭素数6~60のものであり、没食子酸系化合物が炭素数7~30のものである請求項20 に記載の軸受用潤滑油。

5

22 ベンゾトリアゾール系化合物が、ベンゾトリアゾール、5-メチル-1H ーベンゾトリアゾール、1-ジオクチルアミノメチルベンゾトリアゾール、1-ジオクチルアミノメチル-5-メチルベンゾトリアゾール、2-(5'ーメチル -2'ーヒドロキシエニル)ベンゾトリアゾール、2-[2'ーヒドロキシー3 10',5'ービス(α、αージメチルベンジル)フェニル]ー2Hーベンゾトリア ゾール、2-(3',5'ージーtーブチルー2'ーヒドロキシフェニル)ベン ゾトリアゾール、2-(3'ーtーブチルー5'ーメチルー2'ーヒドロキシフェニル)ベン エニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(3',5'ージーtーブチルー2'ーヒドロキシフェニル)-5ークロロベンゾトリアゾール、2-(3', 15'ージーtーアミルー2'ーヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2ー (5'ーtーブチルー2'ーヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2ー (2'ーヒドロキシー5'ーメチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2ー (2'ーヒドロキシー5'ーメチルフェニル)ベンゾトリアゾール、及び2ー [2'ーヒドロキシー3'ー(3",4"-5",6"テトラヒドロフタリドメ 20 チル)-5'ーメチルフェニル]ベンゾトリアゾールからなる群から選ばれる少

没食子酸系化合物が、没食子酸、没食子酸の直鎖又は分岐鎖のC₁-C₂₂アルキルエステル及び没食子酸のC₄-C₂シクロアルキルエステルからなる群から選ばれる少なくとも1種である請求項20に記載の軸受用潤滑油。

25

なくとも1種であり、

- 23 ベンゾトリアゾール系化合物及び没食子酸系化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種が、次の組合せ:
 - ベンゾトリアゾール+没食子酸(n-プロピル)、
 - ベンゾトリアゾール+没食子酸(nーオクチル)、

- ベンゾトリアゾール+没食子酸(nードデシル)、
- ・5-メチル-1 H-ベンゾトリアゾールベンゾトリアゾール+没食子酸(n-プロピル)、
 - ・5-メチル-1H-ベンゾトリアゾール+没食子酸(n-オクチル)、又は
- ・5-メチル-1H-ベンゾトリアゾール+没食子酸(n-ドデシル) である請求項20に記載の軸受用潤滑油。

24 40℃における動粘度が $5\sim10\,\mathrm{mm^2/s}$ であり、かつ、0℃における動粘度が $15\sim40\,\mathrm{mm^2/s}$ である項1に記載の軸受用潤滑油。

10

5

15

20

25

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No. PCT/JP03/10608

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTE			3.5.					
Int.Cl ⁷ C10M169/04//F160	33/10 (CLOM16:	9/04, 105:38, 129:10, 169/04, 105:38, 129:1	129:16,					
		54, 129:76, 133:04, 1						
According to International Patent Classification			,					
B. FIELDS SEARCHED	B. FIELDS SEARCHED							
Minimum documentation searched (classification	system followed by cl	assification symbols)						
Int.Cl7 C10M169/04, 105/	38, 129/10-12	29/16, 129/24, 129/28	3-129/46,					
129/54, 129/76, 133/04-1 C10N30:02, 30:06-30:08,	33/14, 133/38	3, 133/44, 137/00-137	/16,					
CIUNSU:02, 30:00-30:00,	30:12, 40:02,	. F16C33/10	•					
Documentation searched other than minimum do								
Jitsuyo Shinan Koho		oroku Jitsuyo Shinan Koho						
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)								
C SOUN WINE CONSIDERED TO BE DE								
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RE	EVANT	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·						
Category* Citation of document, with in	dication, where approp	riate, of the relevant passages	Relevant to claim No.					
X GB 1293225 A (THE		MBLE CO.),	1-24 .					
18 October, 1972 (1								
& CA 926848 A & FR 2041052 A1	& DE 20 & JP 48	006807 AI						
# III 20 110 22 111	Q OF TO	-23209 51						
X JP 2002-195252 A (t al.),	1-24					
10 July, 2002 (10.0								
(Family: none)								
X JP 2001-279284 A (NIDEC Corp.).	[1-24					
10 October, 2001 (1		,	T - C I					
(Family: none)		'						
TD 0000 226204 7		, , , , , ,						
X JP 2000-336384 A (05 December, 2000	NOK Kuryuba r	Kabushiki Kaisha),	1-2.4					
(Family: none)	03.12.00),							
,=,								
·	,							
X Further documents are listed in the continu	ation of Box C.	See patent family annex.						
Special categories of cited documents:		later document published after the inter	motional filing date or					
"A" document defining the general state of the art wi		priority date and not in conflict with th	e application but cited to					
considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the in	temational filing "X"	understand the principle or theory under document of particular relevance; the c						
date "L" document which may throw doubts on priority c	_	considered novel or cannot be consider	ed to involve an inventive					
cited to establish the publication date of another	citation or other "Y"	,	laimed invention cannot be					
special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, ex	nibition or other	considered to involve an inventive step						
means		combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art						
"P" document published prior to the international fil than the priority date claimed	ng date but later ∞	"&" document member of the same patent family						
Date of the actual completion of the international		te of mailing of the international search						
20 November, 2003 (20.11	.03) .	09 December, 2003 (09.12.03)					
Name and mailing address of the ISA/	Aut	thorized officer						
Japanese Patent Office		-						
Facsimile No.	Tel	ephone No.						



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/10608

C (Continua	tion). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	JP 2003-119482 A (New Japan Chemical Co., Ltd.), 23 April, 2003 (23.04.03), (Family: none)	1-24
E,X	JP 2003-321691 A (Kyodo Yushi Co., Ltd.), 14 November, 2003 (14.11.03), (Family: none)	1-24
1		
	·	
		•
	· ·	
•	·	
:		
		·
:		



International application No.
PCT/JP03/10608

Continuation of A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (International Patent Classification (IPC))

Int.Cl7

137:00) C10N30:02, 30:06, 30:08, 30:12, 40:02

(According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC)



国際調査報告

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC)) Int.Cl.' C10M 169/04 // F16C 33/10 (C10M 16 (C10M 169/04, 105:38, 129:10, 129:16, 12 C10N 30:02, 30:06, 30:08, 30:12, 40:02	9/04, 105:38, 129:10, 129:16, 129:24, 129:76, 133:04) 9:24, 129:28, 129:54, 129:76, 133:04, 133:38, 137:00)						
B. 調査を行った分野							
調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))							
Int. Cl. 7 C10M 169/04, 105/38, 129/10-129/16, 12/133/38, 133/44, 137/00-137/16, C10N 30:02, 30:06-30:08, 30:12, 40:02,	9/24, 129/28-129/46, 129/54, 129/76, 133/04-133/14, F16C 33/10						
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの							
日本国実用新案公報 1922-1996年							
日本国公開宝田新家公報 1971-2003年							
日本国登録実用新案公報 1994-2003年							
日本国実用新案登録公報 1996-2003年							
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)							
C. 関連すると認められる文献							
引用文献の カテゴリー* 引用文献名 及び一部の簡所が関連すると	関連する						
カテゴリー* 引用文献名 及び一部の箇所が関連すると	ときは、その関連する箇所の表示 請求の範囲の番号						
	NOCTER & GAMBLE COMPANY) , $1-24$						
1972. 10. 18							
&CA 926848 A							
&DE 2006807 A1							
&FR 2041052 A1							
&JP 48-33309 B1							
ĺ							
☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。	□ パテントファミリーに関する別紙を参照。						
[5] O MAN WHO IS ON THE WAY OF TH							
* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献						
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示す	「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって						
もの	出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論						
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日 以後に公表されたもの	の理解のために引用するもの						
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行	「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明 の新規性又は進歩性がないと考えられるもの						
日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する	「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以						
文献(理由を付す)	上の文献との、当業者にとって自明である組合せに						
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	よって進歩性がないと考えられるもの						
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	「&」同一パテントファミリー文献						
国際調査を完了した日	国際部本和生のなどロ						
20.11.03	国際調査報告の発送日 09.12.03						
国際調査機関の名称及びあて先	特許庁審査官(権限のある職員) 4V 9280						
日本国特許庁(ISA/JP)	山本昌広(印						
郵便番号100-8915	` <i>;</i>						
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	電話番号 03-3581-1101 内線 3483						



国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP03/10608

C (続き).	関連すると認められる文献	
引用文献の	大足 / して III の り 4 レ る 大 III へ	関連する
カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	請求の範囲の番号
X	JP 2002-195252 A(キャノン株式会社 外1名), 2002.07.10 (ファミリーなし)	1 —24
X	JP 2001-279284 A (日本電産株式会社), 2001.10.10 (ファミリーなし)	1 -24
х	JP 2000-336384 A (エヌ・オー・ケー・クリューバー株式会社), 2000.12.05 (ファミリーなし)	1 —24
P, X	JP 2003-119482 A (新日本理化株式会社), 2003.04.23 (ファミリーなし)	1 —24
E, X	JP 2003-321691 A (協同油脂株式会社), 2003.11.14 (ファミリーなし)	1 —24